

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 28, 2006

DERWENT-ACC-NO: 1997-429725

DERWENT-WEEK: 200646

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exhaust gas purification catalyst of engine for reduced poisoning - comprises catalytic layer containing noble metal, cerium oxide with oxygen occlusion performance and zeolite of improved hydrogen absorption

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MAZDA KK

MAZD

MATSUDA KK

MAZD

PRIORITY-DATA: 1996JP-0010426 (January 24, 1996)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3791033 B2</a>	June 28, 2006		010	B01J029/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 09192486 A</a>	July 29, 1997		008	B01J023/38

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3791033B2	January 24, 1996	1996JP-0010426	
JP 3791033B2		JP 9192486	Previous Publ.
JP 09192486A	January 24, 1996	1996JP-0010426	

INT-CL (IPC): B01D 53/72; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 23/38; B01J 23/44; B01J 23/63; B01J 29/00; B01J 29/068; B01J 29/12; B01J 29/22; B01J 29/44; B01J 29/62; B01J 29/67; B01J 29/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09192486A

## BASIC-ABSTRACT:

The catalyst has a catalytic layer containing:

- (i) catalytic noble metal;
- (ii) cerium oxide provided with oxygen occlusion performance; and
- (iii) zeolite having improved absorption to hydrogen component at high boiling point.

USE - Used for engine exhaust gas purification.

ADVANTAGE - Generation of hydrocarbon poisoning of cerium oxide can be controlled efficiently and drop of purification ratio for exhaust gas can be prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/10

TITLE-TERMS: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST ENGINE REDUCE POISON COMPRISE CATALYST LAYER  
CONTAIN NOBLE METAL CERIUM OXIDE OXYGEN OCCLUDE PERFORMANCE ZEOLITE IMPROVE HYDROGEN ABSORB

DERWENT-CLASS: H06 J04

CPI-CODES: H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N03-A; N06-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code  
A758 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M730 M903 M910 Q421  
Registry Numbers  
1506S

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code  
A100 A200 A313 A940 B114 C108 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1506S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-137393

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jul 29, 1997

PUB-NO: JP409192486A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09192486 A

TITLE: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST FOR ENGINE

PUBN-DATE: July 29, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIMIZU, TAEKO

KODA, YUKI

TAKEMOTO, TAKASHI

OKAMOTO, KENJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAZDA MOTOR CORP

APPL-NO: JP08010426

APPL-DATE: January 24, 1996

INT-CL (IPC): B01J 23/38; B01D 53/72; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 23/44; B01J 23/63;  
B01J 29/068; B01J 29/12

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent deterioration in purifying rate of exhaust gas by suppressing the generation of HC poisoning due to the chemical adsorption of high b.p. HC components contained in the exhaust gas to cerium oxide.

SOLUTION: This exhaust gas purifying catalyst is provided in the exhaust gas system of an engine and produced by providing a catalyst layer 4 containing a catalyst novel metal composed of palladium or the like, cerium oxide having occluding capacity, a zeolite having excellent adsorption of the high b.p. HC components, for example, FAU(faujasite)  $\beta$  type zeolite, MOR (mordenite), LTL(L type zeolite) or MF1(ZSM-5) on a catalyst carrier 2.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-192486

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/38			B 0 1 J 23/38	A
B 0 1 D 53/72			23/44	A
53/86	Z A B		29/068	Z A B A
53/94			29/12	A
B 0 1 J 23/44			B 0 1 D 53/34	1 2 0 D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-10426

(22)出願日 平成8年(1996)1月24日

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 清水 多恵子

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 國府田 由紀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(72)発明者 竹本 崇

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外3名)

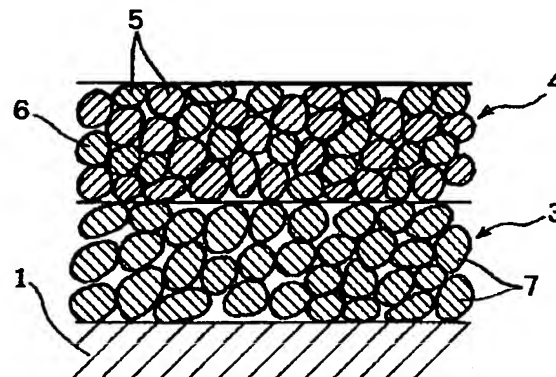
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化触媒

(57)【要約】

【課題】 排気ガス中に含まれる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによるHC被毒の発生を抑制し、排気ガスの浄化率の低下を効果的に防止する。

【解決手段】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、パラジウム等からなる触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライト、例えばFAU（フォージャサイト）β型ゼオライト、MOR（モルデナイト）、LTL（L型ゼオライト）またはMFI（ZSM-5）とを含有する触媒層4を触媒担体2に設けた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したことを特徴とする請求項1記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 触媒層に5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたことを特徴とする請求項1または2記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項4】 触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

【請求項5】 酸化アルミニウムと、触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、エンジンの排気ガスを浄化するエンジンの排気ガス浄化触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、例えば特開平3-56139号公報に示されるように、触媒担体上に、ロジウムを含有するアルミナ層からなる第1コート層を設けるとともに、この第1コート層上に、パラジウムを固定した酸化セリウム粒子と活性アルミナ粒子とからなる第2コート層を設けてなる排気ガス浄化触媒が提案されている。

【0003】 上記排気ガス浄化触媒は、三元触媒を構成する触媒貴金属として一般的に使用されるプラチナに代え、パラジウムを用いることにより触媒の低温活性を向上させるようにした三元触媒であって、上記パラジウムを触媒担体の上下に分けて担持させることによってそのシンタリング（凝集）を抑制し、かつ酸化セリウムに酸素を吸蔵させることによって排気ガスを効果的に浄化するように構成されたものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようにパラジウムからなる触媒貴金属とを酸化セリウム他とを有する排気ガス浄化触媒（Pd系触媒）と、プラチナからなる触媒貴金属を使用した一般的な排気ガス浄化触媒（Pt系

触媒）とにおいて、自動車の走行距離と、HC（炭化水素）成分の排出量との関係を比較すると、図10に示すデータが得られた。なお、上記図10に示すHC排出量は、米国標準テストモードであるFTPモードの走行試験におけるトータル排出量を示している。

【0005】 上記データから、Pd系触媒では、パラジウムが低温活性に優れているため、その触媒作用と、上記酸化セリウムの酸素放出作用とにより、走行初期における排出ガスのHC排出量がPt系触媒に比べて少ないが、走行距離の増大に応じて排気ガスのHC排出量が著しく増加し、排気ガスの浄化率が早期に低下する傾向があることがわかる。

【0006】 上記Pd系触媒における浄化率の早期低下は、触媒層中の酸化セリウムにトルエン等からなる高沸点のHC成分が化学吸着するHC被毒が発生し、これによって上記酸化セリウム粒子の酸素吸蔵能力が低下し、酸化セリウムが酸素供給源として機能しなくなることにより起因していると考えられる。すなわち、排気ガスの浄化率が低下した上記Pd系触媒の状態を分析すると、触媒層中の酸化セリウムにトルエン等からなる高沸点のHC成分が多量に吸着されていることが確認され、このHC被毒に起因して排気ガスの浄化率の低下を生じることがわかった。

【0007】 本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、排気ガス中に含まれる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによるHC被毒の発生を抑制し、排気ガスの浄化率の低下を効果的に防止することができるエンジンの排気ガス浄化触媒を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたものである。

【0009】 この構成によれば、排気ガス中に含まれた高沸点のHC成分が、触媒層中に含有されたゼオライトに効果的に吸着されるため、上記触媒層中の酸化セリウムに高沸点のHC成分が化学吸着することにより起因したHC被毒の発生が効果的に抑制されることになる。

【0010】 請求項2に係る発明は、上記請求項1記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したものである。

【0011】 この構成によれば、触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温において排気ガスが効果的に浄化されることになる。また、上記

パラジウムが酸化セリウムの粒子およびゼオライトの粒子にそれぞれ担持されているため、上記ゼオライトの粒子においてパラジウムが高密度で担持されること等起因してパラジウムにシンタリング現象が生じることが効果的に防止されることになる。

【0012】請求項3に係る発明は、上記請求項1または2記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、触媒層に5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたものである。

【0013】この構成によれば、触媒層を構成するゼオライトとして、FAU（フォージャサイト）、β型ゼオライト、MOR（モルデナイト）、LTL（L型ゼオライト）またはMFI（ZSM-5）等の細孔径の大きなものを使用したため、排気ガス中に含有された高沸点のHC成分が上記ゼオライトに効果的に吸着され、効果的に酸化セリウムのHC被毒を抑制する作用が得られることになる。

【0014】請求項4に係る発明は、上記請求項1～3のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したものである。

【0015】この構成によれば、上記ゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が十分に発揮されるとともに、酸化セリウム量が十分に確保されてこの酸化セリウムに適正量の酸素が吸蔵されることになる。

【0016】請求項5に係る発明は、上記請求項1～4のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化触媒において、酸化アルミニウムと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したものである。

【0017】この構成によれば、第1触媒層の酸化アルミニウム成分およびパラジウム成分によって排気ガス中のHC成分が効果的に浄化されるとともに、上記第1触媒層による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層が加熱されることにより、この第2触媒層中に含有された酸化セリウムのHC被毒が効果的に防止されることになる。

【0018】

【発明の実施の形態】図1および図2は、本発明に係るエンジンの排気ガス浄化触媒の実施形態を示している。この排気ガス浄化触媒は、エンジンから排出された排気ガスが導入される複数の貫通孔1が形成されたハニカム構造の触媒担体2と、この触媒担体2の貫通孔1の壁面に担持された第1触媒層3と、その上方に配設された第2触媒層4とを有している。

【0019】上記第1触媒層3は、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）の粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が

担持された酸化アルミニウム触媒粒子7によって構成されている。また、上記第2触媒層4は、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウム（ $CeO_2$ ）からなる粒子にパラジウム（Pd）からなる貴金属触媒が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトからなる粒子に貴金属触媒が担持されたゼオライト触媒粒子6とによって形成されている。

【0020】上記第2触媒層4のゼオライト触媒粒子5を構成するゼオライトは、酸化セリウムをHC被毒させ易い性質を有するHC成分、つまりトルエン、ヘキサンまたはベンゼン等からなる高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライト、例えばFAU（フォージャサイト）等によって形成されている。

【0021】また、上記第2触媒層4を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合は、2.5～13wt%の範囲内に設定されている。これは、ゼオライトの割合が2.5wt%未満となると、後述するようにゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が十分に得られなくなり、かつゼオライトの割合が13wt%よりも多くなると、相対的に酸化セリウム量が減少してこの酸化セリウムに適正量の酸素が吸蔵されなくなり、この酸化セリウムから供給される酸素によって排気ガス中のHC成分を浄化する機能が低下することになるからである。

【0022】なお、上記第1、第2触媒層3、4に含有された触媒貴金属は、上記パラジウム（Pd）に限られず、プラチナ（Pt）またはロジウム（Rh）等の他の貴金属を使用可能であるが、上記パラジウムを使用した場合には、低温活性に優れているという利点がある。また、上記触媒担体2の容積に対する触媒貴金属の担持量は、0.1g/リットル以上であれば、特に限定されるものではないが、この触媒貴金属としてパラジウムを使用する場合には、その排気ガス浄化機能を十分に維持しつつ、不必要な触媒貴金属が担持されるのを防止するため、触媒担体2に対する担持量を3～15g/リットルの範囲内に設定することが望ましい。

【0023】上記排気ガス浄化触媒の製造方法の実施形態について以下に説明する。まず、γ-アルミナ（ $\gamma-Al_2O_3$ ）の粉末480gと、ペーナイト120gと、水1リットルと、硝酸（ $HNO_3$ ）10ccとを混合して攪拌することによりスラリーを作成した後、このスラリーに耐熱性金属材またはセラミックス材等からなる触媒担体2を浸漬してこの触媒担体2に上記スラリーを付着させて引き上げる。

【0024】そして、触媒担体2に付着した余分なスラリーをエアブローによって吹き飛ばした後、250°C程度の温度で約2時間に亘って乾燥した後、600°C程度の温度で約2時間に亘って焼成することにより、触媒担体2に形成された各貫通孔1の内壁面に、多数の細孔を有するγ-アルミナの層を形成する。

【0025】次いで、上記γ-アルミナの層に所定量のパラジウムを担持させて第1触媒層3を形成するように調整されたジニトロシアミンパラジウム溶液に上記触媒担体2を浸漬し、このジニトロシアミンパラジウム溶液を上記γ-アルミナの層に付着させた後、250°C程度の温度下における約2時間の乾燥および600°C程度の温度下における約2時間の焼成を行うことにより、第1触媒層3を形成する。

【0026】また、酸化セリウムとゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合が2.5~13wt%となるように酸化セリウムとゼオライトとを混合して攪拌した後、これに所定量のジニトロシアミンパラジウム溶液を加えて攪拌、乾燥させる。そして、700°C程度の温度下において約2時間に亘って焼成した後、この焼成物をボールミルによって粉砕することにより、酸化セリウムの粉末にパラジウムが担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトの粉末にパラジウムが担持されたゼオライト触媒粉末6とを形成する。

【0027】その後、上記酸化セリウム触媒粉末5およびゼオライト触媒粉末6の混合物540gと、ペーマイト60gと、水1リットルと、硝酸(HNO<sub>3</sub>)10ccとを混合して攪拌することによりスラリーを作成した後、このスラリーに上記触媒担体2を浸漬してこの担体2に上記スラリーを付着させて引き上げる。そして、触媒担体2に付着した余分なスラリーをエアブローによって吹き飛ばした後、200°C程度の温度で約2時間に亘って乾燥した後、600°C程度の温度で約2時間に亘って焼成することにより、酸化セリウム触媒粉末5とゼオライト触媒粉末6とによって構成された第2触媒層4を上記第1触媒層3上に形成する。

【0028】上記構成の排気ガス浄化触媒は、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウム等の触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトによって形成された粒子にパラジウム等触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子6とからなる触媒層を有しているため、トルエン等からなる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着し、この酸化セリウムがHC被毒することを効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに十分な量の酸素を吸収させ、この酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、排気ガス中のHC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化することができる。

【0029】上記触媒層を有するガス浄化触媒の性能を確認するために行った実験例について以下に説明する。この実験には、触媒担体2に対する担持量が10g/リットルに設定されたパラジウムからなる触媒貴金属と、酸化セリウムと、FAUからなるゼオライトとを含有し、上記酸化セリウムとゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合が10wt%に設定された触媒層を

有する本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒と、上記ゼオライトを省略して酸化セリウムとパラジウムからなる貴金属触媒とによって構成された触媒層を有する比較例Bに係る排気ガス浄化触媒とを使用した。

【0030】そして、上記各排気ガス浄化触媒に、300°Cの温度下で1000ppmのトルエンを20分間に亘って流通させて吸着させるとともに、200°Cの温度下で空燃比(A/F)が14.7±0.9に設定された模擬排気ガスを60000h<sup>-1</sup>の空間速度(SV)で供給し、排気ガス中のHC成分の浄化率をそれぞれ測定した。

【0031】上記排気ガス浄化触媒にトルエンを吸着させる前と、トルエンを吸着させた後とで、HC成分の浄化率がどのように変化するかを比較したところ、図3に示すように、本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒では、トルエンの吸着の前後でHC成分の浄化率がほとんど変化していないのに対し、比較例Bに係る排気ガス浄化触媒では、トルエンの吸着後にHC成分の浄化率が大幅に低下していることが確認された。

【0032】また、上記実験例において、酸化セリウムに対するトルエンの吸着状態を確認するIRスペクトル(赤外吸収スペクトル)分析を行ったところ、比較例Bでは、図4に示すように、化学吸着したHC種のピーク値が高いのに対し、本発明の実施例Aでは、図5に示すように、化学吸着したHC種のピーク値が高い比較的低いことが確認された。これは、上記実施例Aに示すように、触媒層にFAUからなるゼオライトを触媒層に含有させた場合には、ゼオライトにトルエンが効果的に吸着されるため、酸化セリウムに化学吸着するトルエンの量が減少してそのHC被毒の発生が効果的に抑制されることを示している。

【0033】次いで、上記本発明の実施例Aに係る排気ガス浄化触媒と、上記比較例Bに係る排気ガス浄化触媒と、上記実施例Aに係る排気ガス浄化触媒のゼオライトに代えて酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を触媒層に含有させてなる比較例Cとを使用し、トルエンの流通時間を種々変化させた場合におけるHC成分の浄化率の変化状態を測定したところ、図6に示すようなデータが得られた。

【0034】上記のデータから、本発明の実施例Aでは、トルエンの流通時間を長くした場合においても、HC成分の浄化率がそれほど大きく低下していないのに対し、ゼオライトおよび酸化アルミニウムのいずれをも触媒層に含有させていない比較例Bでは、トルエンの流通時間が長くなるのに応じてHC成分の浄化率が顕著に低下することが確認された。

【0035】また、上記ゼオライトに代えて酸化アルミニウムを触媒層に含有させてなる比較例Cでは、トルエンの流通時間が短い場合におけるHC成分の浄化率が良好である反面、トルエンの流通時間が長くなるのに応じ

てHC成分の浄化率が急激に低下することが確認された。これは、触媒層に含有された上記酸化アルミニウムは、トルエンの吸収容量が小さく、トルエンの吸着能力が早期に損なわれることを示している。

【0036】さらに、本発明に係る排気ガス浄化装置において、触媒層に含有されたゼオライトの割合がHC成分の浄化率に及ぼす影響を確認する実験を行ったところ、図7に示すようなデータが得られた。すなわち、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合(wt%)を種々の値に設定し、トルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、ゼオライトの割合(wt%)を2.5~13wt%の範囲内に設定した場合に、排ガス中のHC成分を効果的に浄化できることが確認された。

【0037】これは、ゼオライトの割合が2.5wt%未満になると、ゼオライト量が少ないために、このゼオライトによる上記酸化セリウムのHC被毒を抑制する効果が不十分となり、かつゼオライトの割合が13wt%よりも多くなると、相対的に酸化セリウム量が減少するために、この酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させることができなくなり、HC成分の浄化に必要な酸素が得られなくなるからである。

【0038】また、上記酸化セリウムのHC被毒を抑制する機能を備えたゼオライトは、トルエン等からなる高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトであれば、上記FAU(フォージャサイト)に限られず、5Å以上の細孔径を有するゼオライト、例えばβ型ゼオライト、MOR(モルデナイト)、LTL(L型ゼオライト)またはMFI(ZSM-5)を適用可能である。

【0039】すなわち、図8に示すように、CHA(シャバサイト)、FER(フェリエライト)、MFI(ZSM-5)、β型ゼオライト、MOR(モルデナイト)およびLTL(L型ゼオライト)等の種々の細孔径を有するゼオライトを触媒層に含有させてなる排気ガス浄化触媒を使用してトルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、5Å以上の細孔径を有する上記ゼオライトを触媒層に含有させた場合には、排気ガス中のHC成分を効果的に浄化できることが確認された。これは、ゼオライトの細孔径5Å以上であれば、分子量の大きい上記高沸点のHC成分を効果的に吸着することができ、上記酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止できるためであると考えられる。

【0040】また、上記実施形態では、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子5と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子6とによって触媒層を構成したため、上記パラジウムを酸化セリウムの粒子と、ゼオライトの粒子とに分散させて担持させることが

できる。したがって、上記パラジウムからなる触媒貴金属が高密度で担持されることを防止し、このパラジウムにシンタリング現象が生じるのを防止することができる。しかも、上記触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温領域で排気ガスを効果的に浄化することができる。

【0041】また、上記実施形態に示すように、酸化アルミニウムと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第1触媒層3上に、上記触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層4を配設した場合には、第1触媒層3の酸化アルミニウムおよびパラジウムによって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化することができるとともに、上記第1触媒層3による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層4を加熱することができる。

【0042】したがって、上記第2触媒層4中に含有された酸化セリウムに吸着されたHC成分を効果的に離脱させることにより、上記HC被毒の発生を、さらに効果的に抑制することができる。しかも、上記のようにパラジウムからなる触媒貴金属を第1触媒層3と第2触媒層4とに分散させて担持させることにより、上記パラジウムのシンタリング(凝集)を効果的に抑制できるという利点がある。

【0043】なお、酸化アルミニウムからなる粒子にパラジウムを担持させることによって形成された第1触媒層3と、酸化セリウムの粒子にパラジウムを担持させた酸化セリウム触媒粒子5およびゼオライトの粒子にパラジウムを担持させたゼオライト触媒粒子6からなる第2触媒層4とを有し、かつ触媒担体2に対する第1、第2触媒層3、4のパラジウムの担持量がそれぞれ5g/リットルに設定されてなる本発明の第1実施例A1と、第1触媒層3のパラジウムの担持量が半分に設定された点を除いて上記第1実施例A1と同様に構成された第2実施例A2と、第1触媒層3の触媒貴金属としてプラチナ(Pt)を使用した点を除いて上記第1実施例A1と同様に構成された第3実施例A3とにおいて、上記トルエンの吸着後におけるHC成分の浄化率をそれぞれ測定したところ、図9に示すようなデータが得られた。

【0044】上記図9に示すデータから、下方の第1触媒層3を構成する触媒貴金属の種類およびその担持量の如何に拘らず、酸素吸蔵能力を有する酸化パラジウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトと、パラジウムからなる触媒貴金属とを含有する第2触媒層4を設けた場合には、酸化アルミニウムからなる粒子にパラジウムを担持させてなる成分によって構成された第1触媒層と、上記ゼオライトを省略して酸化セリウムの粒子にパラジウムからなる貴金属触媒を担持させてなる成分によって構成された第2触媒層とを有する比較例Bに係る排気ガス浄化触媒に比べ、トルエン吸着後におけるHC成分の浄化率を適正値に維持できる



ことが確認された。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化触媒であって、触媒貴金属と、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムと、高沸点のHC成分に対して優れた吸着性を有するゼオライトとを含有する触媒層を設けたため、トルエン等からなる高沸点のHC成分が酸化セリウムに化学吸着することによる酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させてこの酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、HC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化できるという利点がある。

【0046】また、請求項2に係る発明は、酸化セリウムによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持された酸化セリウム触媒粒子と、ゼオライトによって形成された粒子にパラジウムからなる触媒貴金属が担持されたゼオライト触媒粒子とによって触媒層を構成したため、上記ゼオライト粒子にパラジウムが高密度で担持されること等起因してパラジウムのシントリング現象が生じるのを効果的に防止することができる。さらに、上記触媒貴金属として低温活性に優れたパラジウムを使用したため、低温において排気ガスを効果的に浄化できるという利点がある。

【0047】また、請求項3に係る発明は、上記触媒層にFAU（フォージャサイト）、 $\beta$ 型ゼオライト、MOR（モルデナイト）、LTL（L型ゼオライト）またはMFI（ZSM-5）等の5Å以上の細孔径を有するゼオライトを含有させたため、分子量の大きい上記高沸点のHC成分を効果的に吸着し、上記酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止することができる。したがって、上記酸化セリウムに適正量の酸素を吸蔵させ、この酸化セリウムから放出される酸素と、上記触媒貴金属の触媒作用とにより、HC成分を効果的に酸化して排気ガスを浄化することができる。

【0048】また、請求項4に係る発明は、触媒層を構成する酸化セリウムと、ゼオライトとの合計重量に対するゼオライトの割合を2.5～13wt%の範囲内に設定したため、上記ゼオライトの担持量を十分に確保してこのゼオライトによって酸化セリウムのHC被毒を確実に

に抑制することができるとともに、酸化セリウム量が減少することによる酸素吸蔵能力の低下を防止し、この酸化セリウムから供給される酸素によって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化することができる。

【0049】また、請求項5に係る発明は、酸化アルミニウムと、触媒貴金属とを含有する第1触媒層上に、触媒貴金属と、酸化セリウムと、ゼオライトとを含有する第2触媒層を配設したため、第1触媒層の酸化アルミニウムおよびパラジウムによって排気ガス中のHC成分を効果的に浄化できるとともに、上記第1触媒層による触媒反応熱によってその上方に配設された第2触媒層を加熱することにより、この第2触媒層中に含有された酸化セリウムのHC被毒を効果的に防止できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排気ガス浄化触媒の実施形態を示す全体説明図である。

【図2】排気ガス浄化触媒の要部を示す部分拡大図説明図である。

【図3】トルエンの吸着によるHC成分の浄化率の変化状態を示すグラフである。

【図4】比較例に係る触媒層にトルエンを吸着させた場合のIRスペクトル図である。

【図5】本発明の実施例に係る触媒層にトルエンを吸着させた場合のIRスペクトル図である。

【図6】トルエンの流通時間とHC成分の浄化率の変化状態との関係を示すグラフである。

【図7】ゼオライトの割合とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

【図8】ゼオライトの細孔径とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

【図9】第1触媒層の成分とHC成分の浄化率との関係を示すグラフである。

【図10】自動車の走行距離とHC成分の排出量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

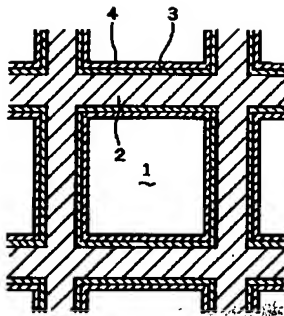
3 第1触媒層

4 第2触媒層

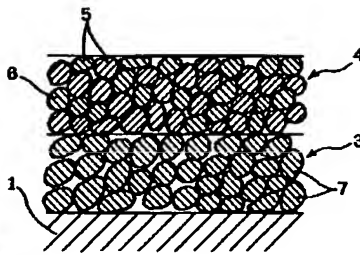
5 酸化セリウム触媒粒子

6 ゼオライト触媒粒子

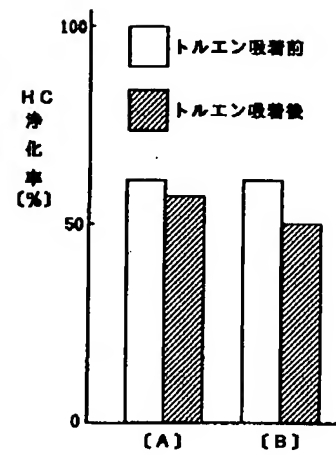
【図1】



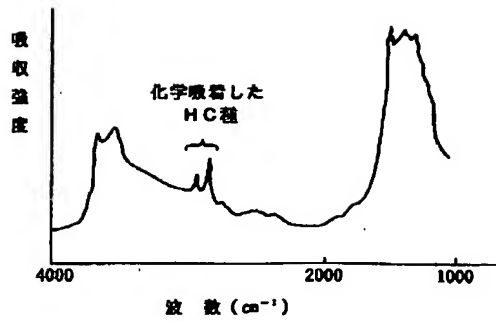
【図2】



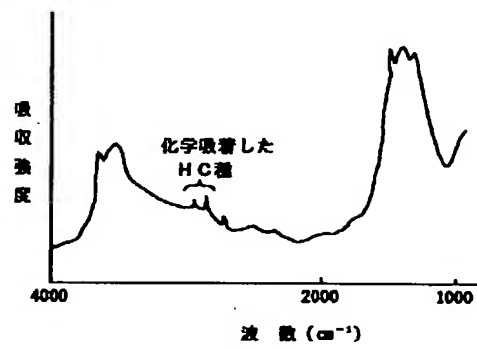
【図3】



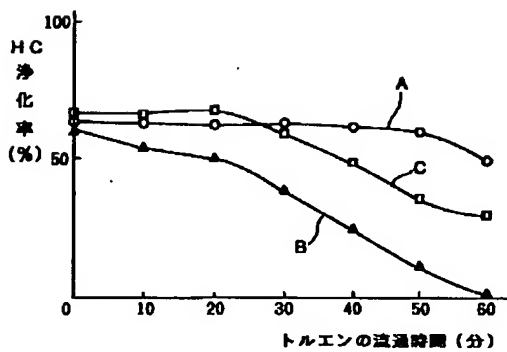
【図4】



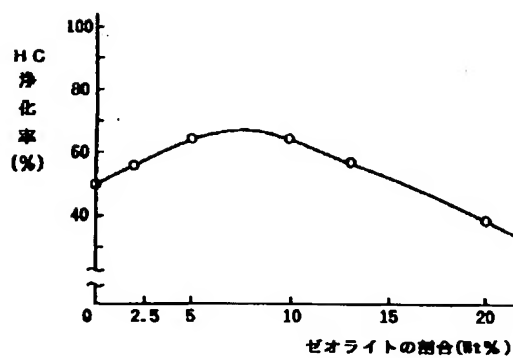
【図5】



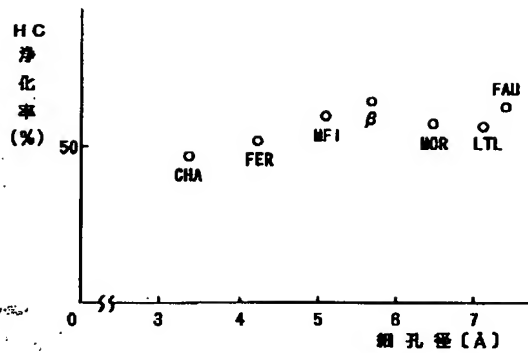
【図6】



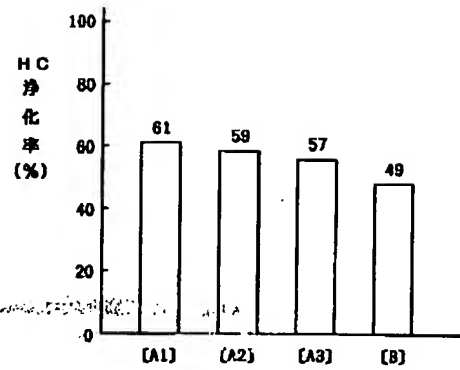
【図7】



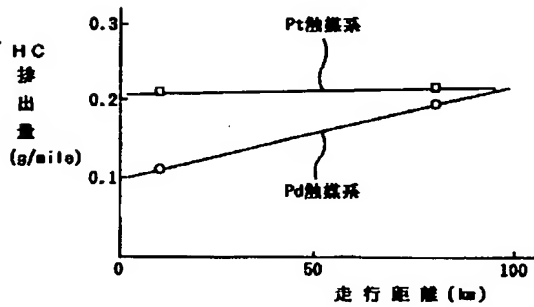
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01J 23/63			B01D 53/36	ZAB
29/068	ZAB			104A
29/12			B01J 23/56	301A

(72)発明者 岡本 謙治  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

## End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Dec 12, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1996-064974

DERWENT-WEEK: 199607

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Appts. for purifying exhaust gases with high efficiency - contg. modifier for converting aliphatic hydrocarbon(s) to aromatic hydrocarbon(s) and hydrocarbon(s) adsorbent

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MATSUDA KK

MAZD

PRIORITY-DATA: 1994JP-0115795 (May 30, 1994)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 07323215 A</a>	December 12, 1995		013	B01D053/94

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 07323215A	May 30, 1994	1994JP-0115795	

INT-CL (IPC): B01D 53/04; B01D 53/72; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 29/87

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07323215A

## BASIC-ABSTRACT:

Appts. for purifying exhaust gases contg. aliphatic hydrocarbons contains a modifier for converting aliphatic hydrocarbons contained in exhaust gases to aromatic hydrocarbons and an adsorbent for adsorbing the hydrocarbons which are contacted with the modifier.

ADVANTAGE - Hydrocarbons in exhaust gases may be adsorbed and removed efficiently.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/20

TITLE-TERMS: APPARATUS PURIFICATION EXHAUST GAS HIGH EFFICIENCY CONTAIN MODIFIED CONVERT ALIPHATIC HYDROCARBON AROMATIC HYDROCARBON HYDROCARBON ADSORB

DERWENT-CLASS: E19 H06 J04

CPI-CODES: E10-J02D; E11-Q02; H06-C04; J01-E02B;

## CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code  
H721 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221

M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M320 M416  
M424 M610 M620 M740 M750 M903 M904 N163 Q431 Q436  
Q439  
Specific Compounds  
00323X 00326X 00964X 90120X 90123X

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-020930

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L3: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 12, 1995

PUB-NO: JP407323215A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07323215 A  
TITLE: EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

PUBN-DATE: December 12, 1995

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ICHIKAWA, TOMOJI

KAMIOKA, TOSHITSUGU

YAMADA, KEIJI

KUROKAWA, TAKAHIRO

SHIGETSU, MASAHIKO

IWAKUNI, HIDEJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAZDA MOTOR CORP

APPL-NO: JP06115795

APPL-DATE: May 30, 1994

INT-CL (IPC): B01D 53/94; B01D 53/04; B01D 53/72; B01D 53/86; B01J 29/87

## ABSTRACT:

PURPOSE: To adsorb aliphatic hydrocarbons in an exhaust gas even in the presence of steam by providing a reforming material for reforming the aliphatic hydrocarbon into an aromatic hydrocarbon.

CONSTITUTION: The reforming catalyst (reforming material) 3, a ternary catalyst 4 and an adsorbing catalyst (adsorbing material) 5 are arranged in this order from the upstream side in an exhaust gas passage 2 of automobile engine 1. The reforming catalyst 3 is obtained by wash-coating a monolith carrier with a gallium silicate having MFI type structure as the adsorbing material. The ternary catalyst 4 is obtained by wash-coating the monolith carrier with a catalyst powder having Pt, Pd, Rh, ceria or the like carried on  $\gamma$ -alumina. The adsorbing catalyst 5 is obtained by wash-coating the monolith carrier with a Y-type zeolite having FAU type structure and carrying Pd by impregnation.

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-323215

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/04	Z A B	G		
53/72				

B 0 1 D 53/ 36 1 0 3 Z  
53/ 34 1 2 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-115795

(22) 出願日 平成6年(1994)5月30日

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 市川 智士

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 上岡 敏嗣

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 山田 啓司

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

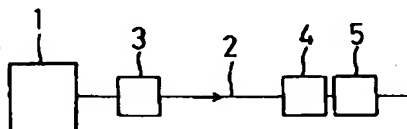
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 排気ガスのHCを効率良く吸着できるようにする。

【構成】 エンジン1の排気通路2に排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質触媒3と、該改質触媒3によって改質された炭化水素を吸着する吸着触媒4とを配設する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族炭化水素を含有する排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置であって、  
上記排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質材と、該改質材に接触した炭化水素を吸着する吸着材とを備えていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項2】 請求項1に記載されている排気ガス浄化装置において、  
上記改質材と吸着材とが上記排気ガスが流れる排気通路において上流側と下流側とに分かれて配設されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項3】 自動車のエンジンの排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置であって、  
上記エンジンの排気通路に、排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質材が配設されているとともに、該改質材よりも下流側には脂肪族炭化水素を吸着する吸着能よりも芳香族炭化水素を吸着する吸着能の方が高い吸着材が配設されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項4】 請求項1、請求項2又は請求項3に記載されている排気ガス浄化装置において、  
上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、  
上記吸着材が、Y型ゼオライトであることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項5】 請求項2又は請求項3に記載されている排気ガス浄化装置において、  
上記改質材と吸着材との間に三元触媒が配置されていて、  
上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、  
上記吸着材が、Y型ゼオライトであることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載されている排気ガス浄化装置において、  
上記吸着材に、炭化水素の分解反応を促進する貴金属活性種が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は排気ガス浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車のエンジンの排気ガスの浄化のために、該エンジンの排気通路に三元触媒を設けることは一般に知られている。しかし、この三元触媒は排気ガス温度が所定温度以上になって始めてその機能が発揮されるものであるところ、エンジンの始動直後には排気ガス温度が低く、排気ガス中のHC（炭化水素）が当該触媒

によって分解されない、という問題がある。

【0003】これに対して、上記排気通路における上記三元触媒よりも上流側にY型ゼオライトをHC吸着材として配設するという技術が知られている（特開平2-75327号公報参照）。このものは、排気ガス温度が低いときに排気ガス中のHCを上記吸着材によって吸着し、排気ガス温度が高くなったときに該吸着材からHCを放出させて上記三元触媒によって分解させようとするものである。また、Y型ゼオライトがHC吸着材として用いられているのは、X型ゼオライトよりもC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着能が高く且つ耐熱性が高いため、ということである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記Y型ゼオライトは、確かに耐熱性の点からHC吸着材として適するものの、本発明者の検討によれば、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>の低炭素数の脂肪族炭化水素に対する吸着能はそれほど高くなく、このような炭化水素に対する吸着能はどちらかというところZSM5のようなMFI型構造を有する金属含有シリケートよりも劣っていた。また、HC吸着材には排気ガス中の水蒸気が多いとHC吸着能が低下するという一般的な問題がある。従って、上記Y型ゼオライトをHC吸着材として用いても、排気ガス中に水蒸気が含まれている場合には、所期のHC浄化を望めなくなることがわかった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及びその作用】本発明者は、上記課題に対して、上記Y型ゼオライト等のミクロの細孔を有する各種の金属含有シリケート結晶のHC吸着能について詳細に実験・研究を行なったところ、上記Y型ゼオライトの上記低炭素数の脂肪族炭化水素に対する吸着能が低いのは、このY型ゼオライトはFAU型構造を有しその細孔径が上記MFI型に比べて大きいことが原因になっている、当該FAU型構造を有する金属含有シリケートは比較的大きな分子の炭化水素をよく吸着する、そして、排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質させれば、水蒸気存在下においても比較的多量の炭化水素を吸着する、という事実を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】以下、上記課題を解決するための請求項1～6の各発明について具体的に説明する。

【0007】＜請求項1に係る発明＞この発明は、脂肪族炭化水素を含有する排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置であって、上記排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質材と、該改質材に接触した炭化水素を吸着する吸着材とを備えていることを特徴とする。

【0008】当該発明においては、排気ガス中に低炭素数の脂肪族炭化水素が含まれていても、これが改質材によって芳香族炭化水素に改質されるから、炭化水素分子の大きさのバラツキが少なくなり、吸着材による炭化水



素の吸着に有利になる。

【0009】上記改質材と吸着材とは排気通路において、上流側と下流側とに分離配置することができるが、互いに混合して一か所に配置するようにすることもできる。

【0010】改質材の種類については、特に限定するものではないが、後述するガリウムシリケートが好適であり、またその他の芳香族化触媒を用いることもできる。吸着材についても、炭化水素を吸着する性質があればその種類を問わないが、上記改質材によって脂肪族炭化水素が芳香族炭化水素に改質されることから、上述のY型ゼオライトのような芳香族炭化水素の吸着能に優れたものが好適である。

【0011】＜請求項2に係る発明＞この発明は、上記請求項1に記載されている排気ガス浄化装置において、上記改質材と吸着材とが上記排気ガスが流れる排気通路において上流側と下流側とに分かれて配設されていることを特徴とする。

【0012】当該発明の場合、排気ガスは改質材によって炭化水素が芳香族化された後に吸着材を通過することになる。

【0013】＜請求項3に係る発明＞この発明は、自動車のエンジンの排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置であって、上記エンジンの排気通路に、排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質材が配設されているとともに、該改質材よりも下流側には脂肪族炭化水素を吸着する吸着能よりも芳香族炭化水素を吸着する吸着能の方が高い吸着材が配設されていることを特徴とする。

【0014】エンジンの排気ガスには炭化水素、窒素酸化物、一酸化炭素等が含まれ、その炭化水素にはC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>の低炭素数の脂肪族炭化水素も比較的多く含まれているが、当該発明においては、そのような脂肪族炭化水素が芳香族炭化水素に改質された後に吸着材を通過することになる。そして、該吸着材は芳香族炭化水素に対する吸着能が高いものであるから、上記改質材によって芳香族炭化水素に改質された炭化水素を確実に吸着することができる。

【0015】脂肪族炭化水素を吸着する吸着能よりも芳香族炭化水素を吸着する吸着能の方が高い吸着材としては、上述のY型ゼオライトのような細孔径が比較的大きいFAU型構造を有する金属含有シリケートが好適である。

【0016】＜請求項4に係る発明＞この発明は、上記請求項1、請求項2又は請求項3に記載されている排気ガス浄化装置において、上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、上記吸着材が、Y型ゼオライトであることを特徴とする。

【0017】当該発明においては、改質材はガリウムシ

リケートであるから脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素によく改質し、吸着材はY型ゼオライトであるから当該芳香族炭化水素をよく吸着する。ここに、上記ガリウムシリケートによって上記改質が行なわれるのは、該ガリウムシリケートが脂肪族炭化水素に対する吸着能を有すること、そして、結晶格子の一部を構成するGaが芳香族炭化触媒としての機能を高めることによる、と考えられる。従って、当該ガリウムシリケートは低炭素数の脂肪族炭化水素の吸着性を高いものにするためにMFI型とすることが好適である。

【0018】＜請求項5に係る発明＞この発明は、上記請求項2又は請求項3に記載されている排気ガス浄化装置において、上記改質材と吸着材との間に三元触媒が配置されていて、上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、上記吸着材が、Y型ゼオライトであることを特徴とする。

【0019】当該発明において、三元触媒を吸着材の下流に配置せずに改質材と吸着材との間に配置しているのは、排気ガスが排出されるときには三元触媒に対して炭化水素が常に供給されるようにし、該三元触媒が活性温度に達した場合には直ちにその触媒機能が発揮されるようにするためである。

【0020】すなわち、三元触媒が活性化する温度と吸着材が炭化水素を放出するようになる温度とは必ずしも一致しない。従って、仮に吸着材よりも下流側に三元触媒を配置した場合には、該三元触媒は活性温度に達しても、吸着材からの炭化水素の放出が遅れると炭化水素が供給されないことによって触媒機能を発揮することができないことになる。また逆に、吸着材からの炭化水素の放出開始が遅れて三元触媒が活性温度に達する場合には、該三元触媒が働かないため炭化水素がそのまま排出されてしまうことになる。このような事態を防止するために、上述の配置構成を当該発明では採用しているものである。

【0021】＜請求項6に係る発明＞この発明は、上記請求項1乃至請求項5のいずれか一に記載されている排気ガス浄化装置において、上記吸着材に、炭化水素の分解反応を促進する貴金属活性種が担持されていることを特徴とする。

【0022】当該発明の場合は、上記吸着材がその吸着した炭化水素を放出する温度に達しても、吸着材に担持されている貴金属活性種によって当該炭化水素が分解されるから、炭化水素が分解されないまま排出されることが防止される。この場合の貴金属活性種としてはPd、Pt等が好適である。

【0023】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する改質材と、該改質材に接触した炭化水素を吸着する吸着材とを備えているから、排気ガス中に低炭素数の脂肪族炭化水素が含まれて

いても、上記改質によって炭化水素分子の大きさのバラツキを少なくすることができ、吸着材として例えば細孔径が異なる多種類のものを組み合わせることなく、単独の吸着材であっても且つ水蒸気の下でであっても比較的高い炭化水素吸着率を得て該炭化水素の排出を防止することができる。

【0024】請求項2に係る発明によれば、上記改質材と吸着材とが上記排気ガスが流れる排気通路において上流側と下流側とに分かれて配設されているから、排気ガス中の脂肪族炭化水素を改質材によって芳香族炭化水素に改質させた後に吸着材に接触させることができ、該吸着材による炭化水素の吸着に有利になる。

【0025】請求項3に係る発明によれば、自動車のエンジンの排気通路に上記改質材が配設されているとともに、該改質材よりも下流側に炭化水素吸着材が配設されているから、エンジンの排気ガス中の炭化水素が多量に排出されてしまうことを防止することができ、特に、上記吸着材は芳香族炭化水素に対する吸着能が高いものであるから、上記炭化水素の排出防止に有利になる。

【0026】請求項4に係る発明によれば、上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、上記吸着材がY型ゼオライトであるから、排気ガス中の脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に効率良く改質し、これを吸着材に確実に吸着させることができ、上記請求項1乃至請求項3の各発明を実施し所期の効果を上げる上で有利になる。

【0027】請求項5に係る発明によれば、上記改質材と吸着材との間に三元触媒が配置されていて、上記改質材が、結晶格子の一部がGaによって構成されているガリウムシリケートであり、上記吸着材がY型ゼオライトであるから、排気ガス中の炭化水素の放出を防止しながら、三元触媒を無駄なく利用して排気ガスの浄化を行なうことができる。

【0028】請求項6に係る発明によれば、上記吸着材に炭化水素の分解反応を促進する貴金属活性種が担持されているから、該吸着材が炭化水素放出温度に達した後に該炭化水素がそのまま放出されてしまうことを防止することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0030】一、排気ガス浄化装置の構成一

図1は排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す。同図において、1は自動車のエンジン、2は該エンジン1の排気通路であり、この排気通路2に改質触媒（改質材）3、三元触媒4及び吸着触媒（吸着材）5が上流側から順に配置されている。改質触媒3は吸着材としてのMFI型構造のガリウムシリケートをモノリス担体（コーゼライト製）にウォッシュコートしてなるものであり、三元触媒4はγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPt、Pd、Rh、セリア等を担持させてなる触媒粉をモノリス担体にウォッ

シュコートしてなるものであり、吸着触媒5はFAU型構造のY型ゼオライトをモノリス担体にウォッシュコートし、さらにPdを含浸によって担持させてなるものである。

【0031】一、改質材（ガリウムシリケート）の調製一 NaCl（26.3g）、臭化テトラプロピルアンモニウム（7.5g）、イオン交換水（208ml）、NaOH（2.4g）及び硫酸（2.85g）よりなるA液を氷冷しつつ激しく攪拌しながら、これに硫酸ガリウム（所定量）、イオン交換水（60ml）及び硫酸（6.2g）よりなるB液と、水ガラス3号（所定量）及びイオン交換水（45ml）よりなるC液とを6分間かけて滴下していった。その際、混合液にそのpHが9～11に保たれるようNaOH水溶液又は硫酸水溶液を適宜添加した。滴下終了後も2分間程攪拌を続けた。

【0032】以上のようにして得られた水和ゲルをオートクレーブに仕込み、窒素置換を行ない（窒素分圧4kgf/cm<sup>2</sup>）、該ゲルを攪拌しながら炉内温度を160℃まで160分間で上昇させ、引き続き200℃まで800分間で上昇させることにより、当該ゲルの水熱合成を行なった。しかる後、室温まで自然冷却させ、生成物を取り出して純水によって洗浄し、540～600℃×3時間の焼成を行なうことにより、Na型のガリウムシリケートを得た。

【0033】次に上記Na型のガリウムシリケート14gに硝酸アンモニウム11.4g及び水700mlを加えて50℃で8時間の攪拌を行なうことによって、Na<sup>+</sup>→H<sup>+</sup>のイオン交換を行ない、室温に冷却した後、濾過及び洗浄を行ない、さらに600℃×3時間の焼成を行なって、求める改質材としてのH型（プロトン型）のガリウムシリケート（ケイバン比30）を得た。

【0034】一、上記H型ガリウムシリケートの改質機能一

上記H型ガリウムシリケートに種々の温度で次の組成の模擬排気ガスをSV=60000h<sup>-1</sup>にて流し、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>のベンゼンへの転化率を調べた。結果は図2に示されている。

【0035】（模擬排気ガスの組成）

NO<sub>x</sub>；0.5%，CO；0.6%，C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>；0.055% C，CO<sub>2</sub>；3.0%，O<sub>2</sub>；0.6%，残部N<sub>2</sub>

【0036】図2によれば、当該ガリウムシリケートに脂肪族炭化水素を芳香族炭化水素に改質する芳香族化触媒としての機能があること、200℃という比較的低い温度から当該機能が発現すること、また、その改質機能が比較的高いということがわかる。ここに、ガリウムシリケートをH型にするのは耐熱性及び改質性能の点で有利になるからである。

【0037】一、吸着材（Y型ゼオライト）の炭化水素吸着能一

ケイバン比6のY型ゼオライトとケイバン比30のZSM5とを準備し、水蒸気存在下でのY型ゼオライトのベンゼン吸着量とZSM5のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着量を調べた。結果は図3に示されている。

【0038】同図によれば、Y型ゼオライトのベンゼン吸着量はZSM5のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着量よりも多い。Y型ゼオライトがC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を吸着しないこと、及びZSM5がベンゼンを吸着しないことを考慮すると、図3の結果から、排気ガス中の脂肪族炭化水素を改質することなくZSM5に吸着させるよりも、これを芳香族炭化水素に改質させてY型ゼオライトに吸着させる方が、炭化水素の排出防止に格段と有利になることがわかる。

#### 【0039】—排気ガス浄化テスト—

先に説明した図1の構成において、Y1モード（0～60秒まで）でのエンジン1の排気ガス中のHC浄化率を測定したところ、74.3%であった。

【0040】これに対して、図4に示すように改質触媒を設けずに、三元触媒4と吸着触媒6のみとし、該吸着触媒6を、Y型ゼオライトとZSM5とを混合してモノリス担体に担持させた混合タイプ（Pd担持有）とした比較例1の装置（他は図1のものと同一構成）について、同様の条件でHC浄化率を測定したところ、63.4%であった。このことから、図1に示す改質材としてのガリウムシリケートと、吸着材としてのY型ゼオライトとの組み合わせがHC浄化率の向上に格別の効を奏することがわかる。

【0041】また、図5に示すように吸着触媒7がZSM5をモノリス担体に担持させたものである第2実施例の装置（他は図1のものと同一構成）について、同様の条件でHC浄化率を測定したところ、53.1%であった。このことから、吸着材としてY型ゼオライトが好適であることがわかる。なお、図5の構成において、改質触媒3を省いて同様の浄化テストを行なったところ、HC浄化率は51.0%であった。

【0042】さらに、図6に示すように吸着触媒を設けずに、改質触媒3と三元触媒4のみとした比較例2の装置（他の構成は図1のものと同一）について、同様の条件でHC浄化率を測定したところ、43.6%であった。このことから、三元触媒4は吸着触媒として働かず、上記Y型ゼオライトを用いたような吸着触媒5が必要であることがわかる。

【0043】なお、図7に示すように三元触媒4のみを用いた比較例3の装置ではHC浄化率が40.1%であった。従って、図6及び図7の各装置におけるHC浄化率の比較から、ガリウムシリケート自体にはHC吸着能がほとんどなく、吸着材との組み合わせが必要になることがわかる。

【0044】＜その他1＞以下では水蒸気存在下においてHC浄化率を高めるための、また、先の実施例と組み合わせ用いてHC浄化率を高めるための好適な水蒸気

除去方法及びそのための装置の発明を説明する。

#### 【0045】—従来の問題点—

エンジンの排気ガスには10%程度の水蒸気が含まれているのが通常であり、この水蒸気が排気ガス浄化用触媒の性能及び耐久性に悪影響を及ぼしている。例えば、Y型ゼオライト等を用いたHC吸着材は水蒸気を実質的に含まない排気ガスの場合には所期のHC吸着性能が得られても、水蒸気量が多くなるにつれてその吸着能が低下する。これに対して、エンジンの排気通路におけるHC吸着材よりも上流側に活性炭を配置して排気ガス中の水分を除去するという考え方はあるが、長時間の使用には耐えることができず、別途再生処理あるいは交換を必要とする。

#### 【0046】—発明の構成及び効果—

上記問題を解決する第1の手段は、炭化水素又はアルコールを排気ガス中に供給し、該炭化水素又はアルコールと排気ガス中の水蒸気とを水蒸気改質触媒の存在下で反応させることにより二酸化炭素又は一酸化炭素と水素とを生成させることを特徴とする排気ガス中の水蒸気除去方法である。

【0047】この第1の手段によれば、排気ガス中の水蒸気が上記反応によって除去され、水分の少ない排気ガスを得ることが可能になる。

【0048】上記炭化水素又はアルコールとしては、メタノール、エタノール、ガソリン、軽油、メタノール・ガソリン混合燃料（M85）等の液体燃料や、天然ガス等の気体燃料が好適である。また、上記水蒸気改質触媒としては、CuとZnとを混合してなる金属触媒、Pt又はPd等の貴金属をアルミナに担持させてなる貴金属／アルミナ触媒、あるいはその他に炭化水素水蒸気改質触媒等を用いることができ、これらは耐熱性担体、例えばコーゼライト製モノリス担体に担持させて使用することができる。

【0049】上記問題を解決する第2の手段は、上記第1の手段において、上記アルコールとしてメタノールを用いたことを特徴とする。

【0050】この第2の手段の場合、メタノールがメタンないしはナフサのような炭化水素に比べて取り扱い易く、且つ上記転化反応が進み易いことから、上記第1の手段を実施する上で好適である。

【0051】上記問題を解決する第3の手段は、上記第1の手段の方法を実施するための排気ガス中の水蒸気除去装置であって、エンジンの排気通路に接続され、該排気通路内に炭化水素又はアルコールを供給する供給手段と、上記排気通路における上記供給手段接続部位の下流側に設けられ、上記炭化水素又はアルコールと排気ガス中の水蒸気とを反応させて二酸化炭素又は一酸化炭素と水素とを生成させる水蒸気改質触媒とを備えていることを特徴とする。

【0052】上記問題を解決する第4の手段は、上記第

3の手段において、上記供給手段が、炭化水素又はアルコールを蓄えるタンクと、該タンクの炭化水素又はアルコールを排気通路に供給する供給装置（ポンプ）と、該供給装置の作動を制御する供給量制御手段とによって構成され、上記供給量制御手段が、エンジンの運転状態を検出する手段（エンジン回転数センサ、エンジン水温センサ、エンジン負荷センサ等）と、排気ガスの性状を検出する手段（空燃比センサ、排気ガス温度センサ等）と、この両検出手段の出力に基づいて排気ガス中の水蒸気量を演算し該水蒸気量を転化するのに相当する両の炭化水素又はアルコールを上記排気通路に供給するように上記供給装置に作動信号を出力するコンピュータユニットとからなることを特徴とする。

【0053】この第4の手段によれば、排気ガス中の水蒸気量に応じて炭化水素又はアルコールを過不足なく供給することができるため、大気中に放出される排気ガスの性状の悪化を招くことなく、排気ガス中の水蒸気を効率良く除去することが可能になる。

【0054】上記問題を解決する第5の手段は、上記第3の手段又は第4の手段において、上記水蒸気改質触媒よりも下流側の排気通路に排気ガス中の炭化水素を吸着するH<sub>2</sub>C吸着材が配設されていることを特徴とする。

【0055】この第5の手段によれば、水蒸気が除去された排気ガスをH<sub>2</sub>C吸着材に送ることができ、該H<sub>2</sub>C吸着材の炭化水素吸着効率を高めることができる。

【0056】上記問題を解決する第6の手段は、上記第5の手段において、上記H<sub>2</sub>C吸着材よりも下流側の排気通路に配設され、排気ガス中の有害成分の浄化反応を起させる排気ガス浄化用触媒と、上記水蒸気改質触媒の下流から上記H<sub>2</sub>C吸着材をバイパスして上記排気ガス浄化用触媒に排気ガスを流すバイパス通路と、上記バイパス通路に設けられ、該バイパス通路を開閉する開閉弁と、上記開閉弁を、エンジン温度（排気ガス温度でもよい）に基づいて、エンジン温度が所定値以下の冷間時に上記バイパス通路が閉じられ該エンジン温度が所定値を越えるときに該バイパス通路が開かれるように作動させる開閉弁制御手段とを備えていることを特徴とする。

【0057】この第6の手段によれば、エンジン冷間時（排気ガス浄化用触媒が活性温度に達していない時）に排気ガス中の炭化水素をH<sub>2</sub>C吸着材に吸着させてその排出を防止しながら、エンジン暖機後は上記排気ガス浄化用触媒を用いて排気ガスを浄化させて排出することができる。

【0058】上記問題を解決する第7の手段は、水の分子を通過させアルコールの分子を通過させない多孔質壁によって隔てられた一方の側に排気ガスを満たし、他方の側にアルコールを満たすことを特徴とする排気ガス中の水蒸気除去方法である。

【0059】この方法によれば、上記排気ガス中の水蒸気は、上記多孔質壁の細孔を拡散して上記アルコール側

に移動し該アルコールに捕捉され、その結果、排気ガス中の水蒸気が減少することになる。

【0060】上記問題を解決する第8の手段は、上記第7の手段の方法を実施するための排気ガス中の水蒸気除去装置であって、水の分子を通過させアルコールの分子を通過させない多孔質壁を隔ててその一方に排気ガスを流れる排気通路部が形成され、他方にアルコールが流れるアルコール通路部が形成されてなる二重通路と、上記アルコール通路部にその一端から液体アルコールを流入させて、該アルコール通路部の他端から流出させるアルコール供給手段とを備えていることを特徴とする。

【0061】この手段によれば、上記排気通路部にその一端から排気ガスを流すと、排気ガス中の水蒸気が上記多孔質壁を拡散してアルコール通路部に移動し、該アルコール通路部のアルコールに捕捉され、水蒸気量が少なくなった排気ガスを上記排気通路部の他端から排出することができる。

【0062】ここに、上記二重通路は、上記多孔質材によって形成された内管と、水分子を通さない材料によって形成された外管とよりなる二重管構造とすることによって形成することができる。この場合、内管の内側をアルコール通路部としその外側を排気通路部とすることができ、また、逆に内管の内側を排気通路部とし外側をアルコール通路部とすることもできる。さらに、アルコール通路部と排気通路部とを互いに隣接して並行するように設け、該両通路部の境界を上記多孔質壁によって形成するようにしてもよい。

【0063】上記問題を解決する第9の手段は、上記第8の手段において、上記アルコール供給手段が、上記アルコール通路部の下流端から流出する液体アルコール及び水の混合液を反応させて二酸化炭素と水素とを生成させる改質触媒反応槽と、該改質触媒反応槽によって得られた生成物中の気体アルコールを液化させ残りの二酸化炭素及び水素を除去する冷却器と、該冷却器によって得られた液体アルコールに無水アルコールを補給して上記アルコール通路部にその上流端から供給するポンプとを備えていることを特徴とする。

【0064】この手段によれば、排気ガス中の水蒸気を除去するためのアルコールを再生しながら循環使用することができ、しかもアルコールを実質的に無水の状態にしてアルコール通路部に供給することができるため、排気ガス中の水蒸気の除去効率が高くなる。

【0065】上記問題を解決する第10の手段は、上記第8の手段又は上記第9の手段において、上記多孔質材が、細孔径2～4オングストロームの多孔質金属含有シリケート結晶によって形成され上記アルコール通路部の壁面を構成する第1壁と、該第1壁よりも細孔径が大きな多孔質アルミナによって形成され上記排気通路部の壁面を構成する第2壁とによって形成されていることを特徴とする。

## 11

【0066】この手段によれば、排気通路部からアルコール通路部への水蒸気の拡散を許容しながら、アルコール通路部から排気通路部へのアルコールの移動を阻止することができる。

【0067】ここに、上記第1壁としては、トムソナイト（細孔径2.3~3.9、2.2~4.0程度、以上の数値はオングストローム）やナトロライト（細孔径2.6~3.9オングストローム程度）が好適である。なお、水の分子径は1.54、メタノールの分子径は3.00、メタンの分子径は1.78である（以上の数値はオングストローム）。

【0068】-具体例1-

以下、上記第1乃至第6の手段の具体例を説明する。

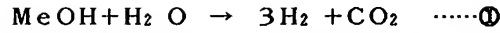
【0069】図8に排気ガス中の水蒸気除去装置の好適な構成が示されている。同図において、11は自動車のエンジン、12は該エンジンの排気通路である。この排気通路12には、水蒸気改質触媒13、HC吸着材14及び排気ガス浄化用触媒15が上流側から順に配設されているとともに、上記HC吸着材14をバイパスして上記水蒸気改質触媒13と排気ガス浄化用触媒15とを結ぶバイパス通路16が設けられ、該バイパス通路16には該通路を開閉する開閉弁17が設けられている。さらに、上記排気通路12における上記水蒸気改質触媒13よりも上流部には、メタノールを貯溜した燃料タンク19より延設された燃料供給通路20が接続されていて、この燃料供給通路20には燃料供給装置（ポンプ）21が設けられている。

【0070】また、同図において、22は上記開閉弁17及び燃料供給装置21の作動を制御するコントロールユニットであり、エンジン回転数、エンジン水温、排気ガスの空燃比及び排気ガス温度に基づいて当該制御を行なう。なお、これらセンサ類の図示は省略している。この場合、コンピュータユニット22は、エンジン水温に基づいて、該温度が所定値以下のエンジン冷間時に上記バイパス通路16が閉じられ、該温度が所定値を越えるときにバイパス通路16が開かれるよう上記開閉弁17に作動信号を出力し、また、エンジン回転数、エンジン水温、空燃比及び排気ガス温度に基づいて排気ガス中の水蒸気量を演算し該水蒸気量を転化するのに相当する量のメタノールを上記排気通路12に供給するよう上記燃料供給装置21に作動信号を出力する。

【0071】上記水蒸気改質触媒13はコーゼライト製モノリス担体にCu-Znを担持させてなるものである。上記HC吸着材14はY型ゼオライトとZSM5との混合物を同様のモノリス担体に担持させたものであり、排気ガス浄化用触媒15は三元触媒を同様のモノリス担体に担持させたものである。

【0072】上記水蒸気改質触媒13による水蒸気改質反応は次の通りであり、この反応により排気ガス中の水蒸気が除去される。

## 12



なお、MeOHは $\text{CH}_3\text{OH}$ の略である。

【0073】図9は上記水蒸気改質触媒（Cu, Zn）を用い固定流通式反応装置にて上記反応を生じさせたときの反応温度と触媒出口ガス（生成物）組成との関係を示す。同図によれば、300℃程度の比較的低い温度でも水蒸気（ $\text{H}_2\text{O}$ ）の除去効果があり、且つ、高温になるに従って水蒸気除去効果が高くなり、400℃程度の排気ガス温度になると排気ガス中の水蒸気がほとんどなくなるがわかる。

【0074】この場合のモデルガスは、10% $\text{H}_2\text{O}$ 、10%MeOH、残部 $\text{N}_2$ とし、 $\text{SV}=10000\text{h}^{-1}$ とした。この点は次に説明する図10~図12の各データも同じである。

【0075】図10はPtをγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持させてなるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を水蒸気改質触媒とした場合の例であり、図11はPdをγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持させてなるPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を水蒸気改質触媒とした場合の例である。これらの場合でも上記Cu, Zn系触媒と同様に水蒸気除去効果が認められるが、その効果が図9のものよりも低くなっている。これに対して、PtをMgOに担持させてなるPt/MgOを水蒸気改質触媒とした場合は、図12に示すように水蒸気除去効果が認められるが、その効果はかなり低いものになっている。以上から、上記Cu, Zn系触媒を用いることが、水蒸気除去効果が高く且つメタンの生成もなく、好適である、ということが出来る。

【0076】次に上記Cu, Zn系触媒のSV依存性についてテストしたところ、次のような結果が得られた。すなわち、Cu, Zn系触媒をペレット状に成形し、触媒容量を2リットルとして、固定流通式反応装置にてSV値を6000 $\text{h}^{-1}$ 、10000 $\text{h}^{-1}$ 、15000 $\text{h}^{-1}$ の3種類に変えてメタノールの転化率を調べた。結果は図13に示されている。同図から、SV=10000 $\text{h}^{-1}$ 以下、さらには6000 $\text{h}^{-1}$ が好適であることがわかる。SV=6000 $\text{h}^{-1}$ での反応装置出口ガス（生成物）組成は図14に示されている。同図から、SV=6000 $\text{h}^{-1}$ において好結果が得られることがわかる。

【0077】次に実際に自動車のエンジンの排気通路に上記水蒸気改質触媒（Cu, Zn）をエンジンから1~1.5m離して装備し（触媒容量は2リットルとした）、λ=1で定常運転した際の排気ガス中の $\text{H}_2\text{O}$ 量を調べたところ、当該触媒を設けない場合の $\text{H}_2\text{O}$ 量は10容量%あったが、それが3容量%に低下していた。

【0078】また、Y1モードでのHC浄化率を調べたところ、当該触媒を設けないものでは65%であったが、それが70%になった。

【0079】-具体例2-

次に上記第7の手段乃至第10の手段の具体例を説明する。



【0080】図15に排気ガス中の水蒸気除去装置の好適な構成が示されている。同図において、31は自動車のエンジンの金属製排気管であり、その途中に多孔質管32が挿入されて内側のアルコール通路部33と外側の排気通路部34とが多孔質管32によって隔てられてなる二重通路35が形成されている。上記アルコール通路部33の上流端と下流端とは循環用通路36によって連絡されていて、該循環用通路36には、改質触媒反応槽37と冷却器38とアルコール補給口39とアルコール供給ポンプ40とが上記下流端側から上流端側へと順に配設されている。

【0081】上記改質触媒反応槽37は、アルコール通路部33の下流端から流出する液体アルコール及び水の混合液を反応させて二酸化炭素と水素とを生成させる改質触媒をコーゼライト製モノリス担体に担持させてなるものである。この改質触媒反応槽37の外側には当該反応温度を400℃前後にコントロールするための加熱装置41が設けられている。上記改質触媒はCu、Zn系の水蒸気改質触媒である。

【0082】上記冷却器38は、上記改質触媒反応槽37によって得られた生成物中の気体アルコールを液化させ、常温では液化しない残りの改質ガス（一酸化炭素、二酸化炭素、水素）を除去するものであり、改質ガス流出口38aを備えている。この改質ガス流出口38aはエンジンの吸気系に接続され、改質ガスをエンジンの燃焼室に供給するようになっている。

【0083】上記アルコール補給口39は、無水アルコールを蓄えたタンク（図示省略）に接続されていて、無水アルコールを循環用通路36に供給させるようになっている。この無水アルコールの補給量は、上記改質触媒反応によって消費されるアルコール量に等しい。上記ポンプ40は、上記冷却器38によって得られた液体アルコールと補給された無水アルコールとを上記アルコール通路部33に供給するものである。この場合、改質触媒；Cu、Zn系、SV=60000h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>O；10%、気化温度；150℃の条件では、メタノールを上記ポンプ40によって120ml/min以上供給するようにすればよい。

【0084】上記多孔質管32は、図16に示すように、内側多孔質壁32a、中間多孔質壁32b及び外側多孔質壁32cの三層構造に形成されている。内側多孔質壁32aはトムソナイトによって形成されている。中間多孔質壁32b及び外側多孔質壁32cは多孔質アルミナによって形成されていて、いずれも内側多孔質壁32aよりも細孔径が大きく且つ外側多孔質壁32cの方が中間多孔質壁32bよりも細孔径が大きい。

【0085】従って、上記具体例においては、水蒸気を含む排気ガスが排気管31を流れて上記排気通路部34に至ると、図16に示すように排気ガス中の水分子は外側多孔質壁32c、中間多孔質壁32b及び内側多孔質

壁32aを順に拡散移動してアルコール通路部33に侵入する一方、排気ガス中の比較的大きな分子は多孔質管32の外側多孔質壁32cに妨げられて上記拡散をすることができない。このため、排気ガスは水分が少なくなった乾燥排気ガスになって排出されていく。

【0086】上記排気通路部34からアルコール通路部33に入った水分子は、メタノールと共に改質触媒反応槽37に送られる。そして、そこでは気化したメタノールと水蒸気との間で先に説明した①式の反応を生じて改質ガス（二酸化炭素と水素）とが生成する。なお、一部では（MeOH→2H<sub>2</sub>+CO）の反応を生ずると考えられる。

【0087】そうして、上記反応に関与しなかったメタノールガスと改質ガスとは冷却器38に送られ、メタノールガスは液化してポンプ40に流れる一方、液化しなかった改質ガスはエンジンの吸気系に送られて燃料と共にエンジン燃焼室に供給される。上記液化したメタノールは補給された無水アルコールと共に再びアルコール通路部33へ供給される。

【0088】図17は上記排気通路部34の入口及び出口のモデルガスの組成を示すものである（上側が入口のガス組成、下側が出口のガス組成を示し、数値はいずれも流量（ml/min）を示す）。同図によれば水蒸気量は全ガス量の約9%から約1.4%に減少しており、水蒸気が除去されていることがわかる。

【0089】そこで、図15に示す装置の下流側にY型ゼオライトを25ml担持させた吸着材を配置し、モデルガス（図17の上側のものと同様の組成）を流してHC吸着能を評価したところ、当該吸着材のプロピレン吸着量は、上記水蒸気除去装置を設けない場合に10mgであったものが126mgに急増した。さらに、実際の自動車においてY型ゼオライトによる吸着材をエンジンの排気通路に設けて、Y1モードでのHC浄化率を調べたところ、上記水蒸気除去装置を設けないものでは65%であったものが上記水蒸気除去装置を設けたものではHC浄化率が74%になった。これは水蒸気が除去されて吸着材の吸着性が高まったためである。

【0090】＜その他2＞次に、水蒸気存在下においても排気ガス中のHCをよく吸着しその排出を防止する手段について説明する。

【0091】（課題）図18に示すように、エンジン1の排気系2において自動車のアンダーフロア位置（車体フロア下）に配置した触媒コンバータの内部を前後に二分割し、前段に三元触媒4、後段にHC吸着触媒（HC吸着剤と別の触媒とを混合したもの）51をそれぞれ収容した場合、HCの排出を防止することができる。しかし、HC吸着剤は排気ガス中に水蒸気が存在すると、その機能が大きく低下するため、上記システムでも不充分となる。

【0092】（解決手段）本案では、上記の問題点を解

15

決するため、次のいずれかの手段を設ける。

【0093】i) 水蒸気存在下でもHC吸着能を持つ元素(Fe, Co, Ni, Mn)をゼオライトのイオン交換サイトまたは骨格構造に加えたものをHC吸着剤として用い、HC吸着浄化システムを構築する。

【0094】ii) HC吸着剤層が悪影響を受けないように、水蒸気を除去する手段をシステム中に受ける(例えば、吸湿剤とHC吸着剤を混合する。あるいは、吸着剤\*

16

\* 層手前に凝縮トラップを設ける)。

【0095】(解決手段iについて) 現在市販されているゼオライトは、交換イオンが $\text{Na}^+$  または $\text{H}^+$  のものがほとんどである。そこで、これら以外の各種イオンを交換したMFI型ゼオライト(ZSMS)を試作し、HC吸着特性を評価した。

【0096】

【表1】

	構造	ケイバン比	交換イオン	イオン交換率(%)	$\text{C}_3\text{H}_8$ 吸着量(mg-HC/g)	
					水蒸気 0%	水蒸気 10%
比較1	MFI	30	$\text{Na}^+$	100	31	1
比較2	"	"	$\text{H}^+$	100	42	3
本案1	MFI	30	$\text{Fe}^{3+}$	65	46	6
本案2	"	"	$\text{Co}^{2+}$	96	43	5
本案3	"	"	$\text{Ni}^{2+}$	71	40	5
本案4	"	"	$\text{Mn}^{2+}$	82	45	5

\*1) イオン交換は、 $\text{Na}^+$ -MFIを原料として実施

\*2) HC吸着量測定方法

模擬排ガス流通装置 A/F=14.7相当排ガス

SV=60, 000 $\text{h}^{-1}$  HC種は、 $\text{C}_3\text{H}_8$  単独を使用

水蒸気は、乾燥模擬排ガスを100%とする体積比率

吸着量の値は、吸着剤1g当りに吸着した $\text{C}_3\text{H}_8$  の重量

【0097】このように、本案1~4では、比較1、2に対して水蒸気存在下でのHC吸着量が大きく向上していることがわかった。これは、交換イオン自体にある程度水蒸気存在下でのHC吸着能力があるためと考えられる。

【0098】続いて、ゼオライトの骨格中への添加を試みた。

【0099】MFI型ゼオライトを水熱合成する前の合※

※成反応液中に金属塩を溶解させておくことにより、骨格構造中にFe, Co, Ni, Mnを含むMFI型のメタロシリケート(金属含有シリケートと同意)をそれぞれ合成した。これらを $\text{H}^+$  交換することにより、 $\text{H}^+$  交換メタロシリケートを作製した。そして同様に $\text{C}_3\text{H}_8$  の吸着特性を評価した。

【0100】

【表2】

	構造	ケイバン比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	添加金属	添加量 $\text{Si}/\text{Al}$ (wt%)	交換イオン	$\text{C}_3\text{H}_8$ 吸着量(mg-HC/g)	
						水蒸気 0%	水蒸気 10%
比較2	MFI	30			$\text{H}^+$	42	3
本案5	MFI	30	Fe	80	$\text{H}^+$	32	7
本案6	"	"	Co	"	"	41	6
本案7	"	"	Ni	"	"	39	5
本案8	"	"	Mn	"	"	48	5

【0101】このように、本案5~8によれば、やはり比較2に対して、 $\text{C}_3\text{H}_8$  吸着量が向上していることが確認できた。これは、骨格構造中に添加された金属が、 $\text{C}_3\text{H}_8$  を吸着すると共に、シリケート全体の酸強度を弱めて $\text{H}_2\text{O}$  を吸引する力を弱めたため、 $\text{H}_2\text{O}$  の阻害する力が低下したためと考えられる。

【0102】以上の中から、 $\text{Fe}^{3+}$ -MFIゼオライトと $\text{H}^+$ - $\text{Si}/\text{Al}/\text{Fe}$ メタロシリケートの2種を取り上げ、実車評価を行った。実車システム構成は図1と★50

★全く同様とした。

【0103】・実験条件 V6 2500ccエンジン車 F  
TPモード実車走行評価

・触媒コンバータ構成

前段: Pt-Rh 系三元触媒 900°C×50h 大気熱処理品  
1.0 ■

後段: 吸着剤は本案吸着剤と $\text{H}^+$ -FAU (ケイバン比80) を等量混合

吸着剤をハニカムにコーティング後、 $\text{CeO}_2$  及びPdを担

持

\*■

CeO<sub>2</sub> 担持量 50g/■ Pd担持量 8g/■

【表3】

吸着剤担持量 150g/■ ハニカム容量 1.3 \*

	吸着剤構成	H <sub>2</sub> C吸着率(%) 0~60秒間	H <sub>2</sub> C浄化率(%) Y1
比較3	H <sup>+</sup> -MPI + H <sup>+</sup> -PAU	59.6	59.6
本案9	Fe <sup>3+</sup> -MPI + H <sup>+</sup> -PAU	67.3	63.7
本案10	H <sup>+</sup> -Si/Al/Fe + H <sup>+</sup> -PAU	65.9	63.4

【0104】このように、本案を用いれば、実車におけるH<sub>2</sub>C浄化率を向上させることができる。

【0105】他に、ゼオライト構造として、MOR、FERを用いても同様の効果が得られる。

【0106】（解決手段iiについて）本案例を図19、20により示す。アンダーフロア位置の触媒コンバータ（三元触媒4、H<sub>2</sub>C吸着触媒51）の手前に凝縮トラップ52を置き、かつコンバータの後部には絞り弁53を設けている。エンジン冷間時に始動した場合、100秒間は絞り弁53を絞っておき、その後は完全に開放する。

【0107】この始動後の100秒間は、トラップ52は十分冷えているため、排ガス中の水蒸気はここで凝縮しトラップされる。このときさらに絞り弁53を絞って水蒸気分圧を上げているため、なおさら凝縮は促進される。従って、触媒コンバータ4、51には水蒸気の少ない排ガスが流れ込む。またこの排ガス中のH<sub>2</sub>C分圧も上昇している。このため、水蒸気濃度低下とH<sub>2</sub>C分圧上昇の相乗効果でH<sub>2</sub>C吸着効率は向上することになる。

【0108】このシステムを実車両に組み込み、評価した結果を示す。

【0109】・実験条件 V6 2500ccエンジン車 F  
TPモード実車走行評価

・触媒コンバータ構成

前段：Pt-Rh 系三元触媒 900℃×50h 大気熱処理品  
1.0 ■

後段：吸着剤は H<sup>+</sup>-MPI（ケイバン比30）と H<sup>+</sup>-FAU（ケイバン比80）とを等重量混合したもの 担持量 150g/■

吸着剤をハニカムにコーティング後、CeO<sub>2</sub> 及びPdを担持

CeO<sub>2</sub> 担持量 50g/■ Pd担持量 8g/■

ハニカム容量 1.3 ■

【表4】

	システム	H <sub>2</sub> C吸着率(%) 0~60秒間	H <sub>2</sub> C浄化率(%) Y1
比較4	図18	59.6	59.6
本案11	図19	71.9	64.2

※【0110】このように、本案の場合もやはりH<sub>2</sub>C浄化率は向上する。

【0111】他にも、凝縮トラップの変わりにCaO、CaCl<sub>2</sub> など吸湿剤をコンバータ上流に配置するか、あるいは吸着剤層に吸湿剤を混合しても同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す図

20 【図2】水蒸気改質触媒によるプロピレンのベンゼン転化率を示すグラフ図

【図3】ZSM5及びY型ゼオライトのH<sub>2</sub>C吸着量を示すグラフ図

【図4】比較例1の排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す図

【図5】第2実施例の排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す図

【図6】比較例2の排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す図

30 【図7】比較例3の排気ガス浄化装置の各要素の配置構成を示す図

【図8】排気ガス中の水蒸気除去装置の一例を示す構成図

【図9】Cu、Zn系改質触媒による改質反応温度とガス組成との関係を示すグラフ図

【図10】Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系改質触媒による改質反応温度とガス組成との関係を示すグラフ図

【図11】Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系改質触媒による改質反応温度とガス組成との関係を示すグラフ図

【図12】Pt/MgO系改質触媒による改質反応温度とガス組成との関係を示すグラフ図

【図13】Cu、Zn系改質触媒のSV依存性を示すグラフ図

【図14】SV=6000h<sup>-1</sup>での図9と同様の図

【図15】排気ガス中の水蒸気除去装置の他の例を示す構成図

【図16】多孔質隔壁と各種の分子との関係を示す図

【図17】排気通路部の入口と出口とでのモデルガスの組成変化を示すグラフ図

※50 【図18】排気浄化システムを示すブロック図



【図19】排気浄化システムの他の例を示すブロック図

【図20】凝縮トラップを示す概略断面図

【符号の説明】

- 1, 11 エンジン  
 2, 12 排気通路  
 3 改質触媒  
 4 三元触媒  
 5 吸着触媒  
 13 水蒸気改質触媒  
 14 HC吸着材  
 15 排気ガス浄化用触媒  
 16 バイパス通路  
 17 開閉弁  
 19 燃料タンク  
 20 燃料供給通路  
 21 燃料供給装置

22 コントロールユニット

31 排気管

32 多孔質管

32a 内側多孔質壁

32b 中間多孔質壁

32c 外側多孔質壁

33 アルコール通路部

34 排気通路部

35 二重通路

10 36 循環用通路

37 改質触媒反応槽

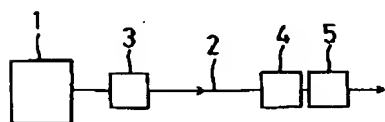
38 冷却器

39 アルコール補給口

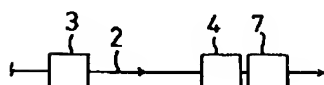
40 供給ポンプ

41 加熱装置

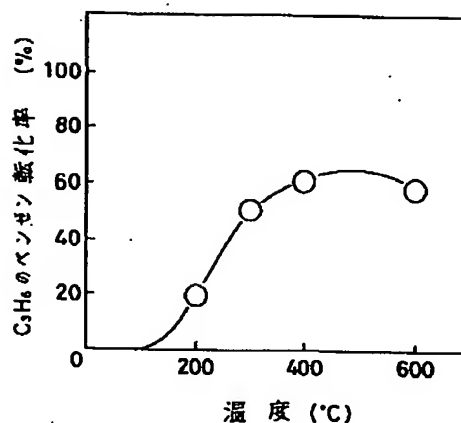
【図1】



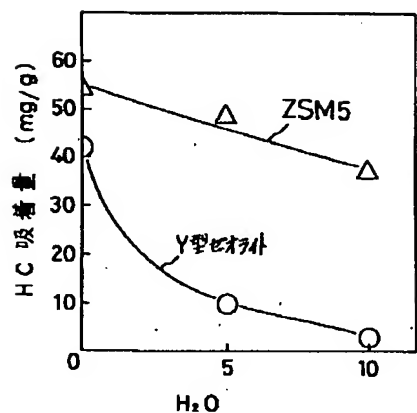
【図5】



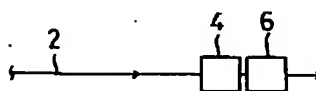
【図2】



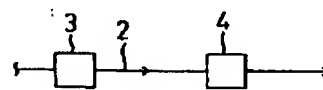
【図3】



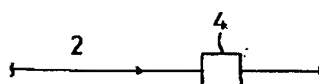
【図4】



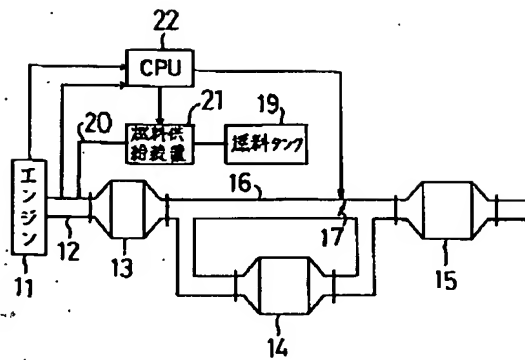
【図6】



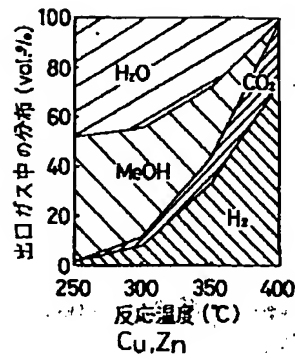
【図7】



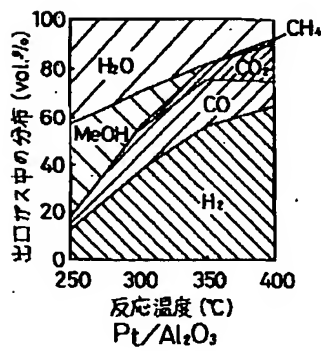
【図8】



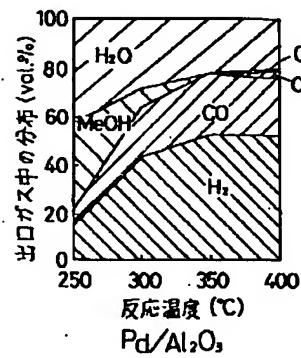
【図9】



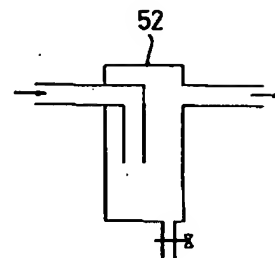
【図10】



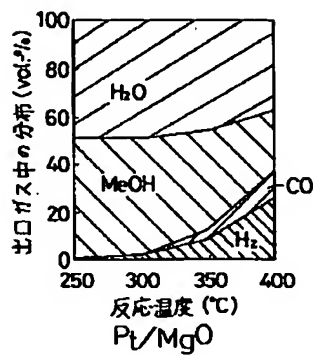
【図11】



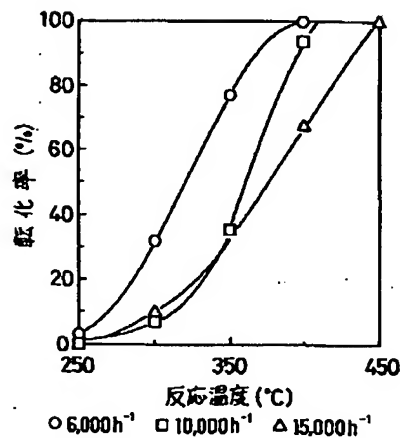
【図20】



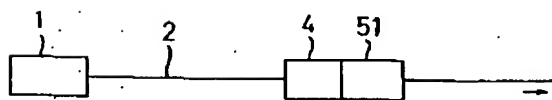
【図12】



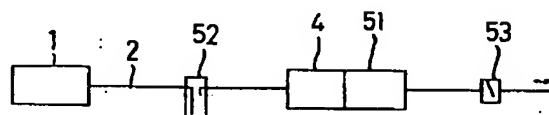
【図13】



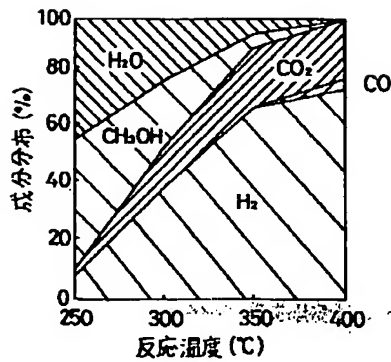
【図18】



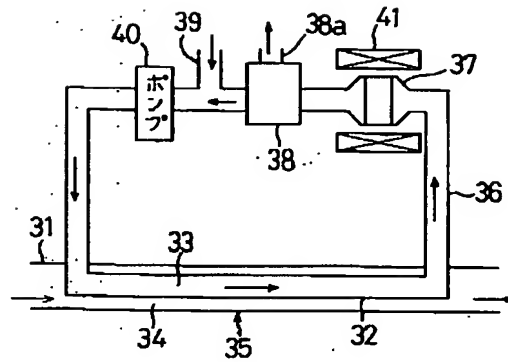
【図19】



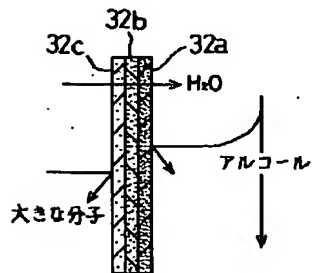
【図14】



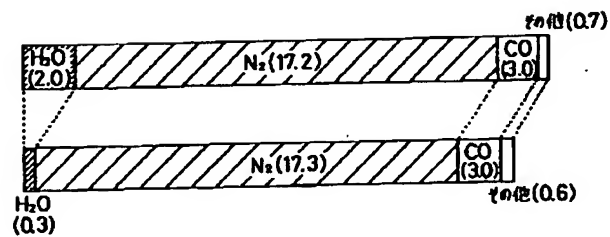
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 D 53/86	Z A B			
B 01 J 29/87	A			
		B 01 D 53/36	Z A B	

(72)発明者 黒川 貴弘  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内

(72)発明者 重津 雅彦  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内

(72)発明者 岩国 秀治  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 14, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-190847

DERWENT-WEEK: 199324

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalytic treatment of combustion exhaust gas - includes supporting e.g. cobalt using mordenite of zeolite to treat gas contg. nitrogen, oxygen, steam, carbon dioxide to remove hydrocarbon(s) etc.

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOKYO GAS CO LTD

TOLG

PRIORITY-DATA: 1991JP-0303761 (October 24, 1991)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 05115751 A	May 14, 1993		006	B01D053/36

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05115751A	October 24, 1991	1991JP-0303761	

INT-CL (IPC): B01D 53/36; B01J 29/26; F01N 3/10; F23J 15/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05115751A

## BASIC-ABSTRACT:

Treating an exhaust gas contg. main components of nitrogen, oxygen, steam and carbon dioxide, etc. and minor amts. of lower hydrocarbon, nitrogen oxides, carbon-monoxide etc. and of combustion of a lean raw gas mixt. is new. The method is carried out by catalytic reaction using (C) a catalyst of zeolite of mordenite supporting metal, e.g. cobalt, manganese, rhodium, platinum or palladium.

The raw gas mixt. is pref. of use of air of amt. of 1.0-5.0 times amt. of theoretically required amt. of air. Amts. of oxygen and steam in (G1) exhaust gas are 0.1-20 and 0.1-25 vol.% respectively. The lower hydrocarbon is pref. methane, or mixt. of main component of methane. Temp. of the catalytic reaction by (C) is most pref. 300-600 deg.C (C) catalyst is also claimed. The zeolite of mordenite n (C) is of zeolite of mol. ratio of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of most pref. 13-50; e.g. 'HSZ-650HOA' (RTM) available from Toso KK. Amt. of supported metal on zeolite in (C) is most pref. 0.5-20 wt.%.

USE/ADVANTAGE - A minor components of lower hydrocarbon, nitrogen oxides, carbon-monoxide, etc. in a exhaust gas of combustion of lean raw gas mixt. e.g. gas-engine, gas-turbine, gas-boiler, heating furnace, gas-stove, etc. contg. main components of nitrogen, oxygen, steam and carbon dioxide, etc. are efficiently removed by using a single catalyst, which has a high catalytic activity and a long durability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATALYST TREAT COMBUST EXHAUST GAS SUPPORT COBALT MORDENITE ZEOLITE TREAT GAS  
CONTAIN NITROGEN OXYGEN@ STEAM CARBON DI OXIDE REMOVE HYDROCARBON

ADDL-INDEXING-TERMS:  
NITROGEN@ CARBON MON:OXIDE

DERWENT-CLASS: H06 J04 Q51 Q73

CPI-CODES: H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N06-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code  
A425 A427 A545 A546 A678 C810 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1423U ; 1784U

SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1993-084526  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-146579

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L4: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 14, 1993

PUB-NO: JP405115751A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05115751 A

TITLE: METHOD AND CATALYST FOR TREATING GAS COMBUSTION EXHAUST GAS

PUBN-DATE: May 14, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KONISHI, YASUO

IMAZEKI, YUKIO

YAMASEKI, KENICHI

UCHIDA, HIROSHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOKYO GAS CO LTD

APPL-NO: JP03303761

APPL-DATE: October 24, 1991

US-CL-CURRENT: 423/239.1; 423/247

INT-CL (IPC): B01D 53/36; B01J 29/26; F01N 3/10; F23J 15/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To simultaneously and efficiently remove nitrogen oxide, lower hydrocarbon and CO in exhaust gas with a single catalyst by catalytically reacting gas combustion exhaust gas generated under a condition wherein the ratio of raw material gas and air becomes the lean side of the raw material gas in the presence of a catalyst obtained by loading a metal such as Co or the like on a mordenite type zeolite carrier.

CONSTITUTION: Gas combustion exhaust gas generated under such a condition that the ratio of raw material gas and air becomes the lean side of the raw material gas and containing nitrogen, oxygen, steam and CO<sub>2</sub> as principal components and lower hydrocarbon, especially, methane, nitrogen oxide and CO as small amount components is catalytically reacted in the presence of a catalyst obtained by making a mordenite type zeolite carrier carry a metal selected from Co, Mn, Rh, platinum and Pd. As a result, a small amount of nitrogen oxide, lower hydrocarbon, especially, methane and CO contained in the gas combustion gas containing a relatively large amount of oxygen and steam at the same time in a gas engine can be simultaneously and efficiently removed using the single catalyst.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-115751

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 4 A	9042-4D		
B 0 1 J 29/26	A	6750-4G		
F 0 1 N 3/10	A	7910-3G		
F 2 3 J 15/00	Z	6850-3K		

審査請求 未請求 請求項の数7(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-303761

(22)出願日 平成3年(1991)10月24日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 小西 康雄

神奈川県横浜市西区宮ヶ谷42-2

(72)発明者 今関 幸男

神奈川県川崎市幸区遼藤町43

(72)発明者 山関 遼一

東京都三鷹市牟礼1-6-3

(72)発明者 内田 洋

神奈川県横浜市緑区あざみ野3-2-15-106

(74)代理人 弁理士 片桐 光治

(54)【発明の名称】 ガス燃焼排ガスの処理方法および該方法に用いられる触媒

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ガスエンジン、ガスタービン、ガスボイラー、加熱炉、ガストーブなどにおいて、原料ガスと空気との比率を原料ガスリーン側とした場合に発生し、比較的多量の酸素および水蒸気を同時に含有するガス燃焼排ガス中に含有される少量の窒素酸化物、低級炭化水素特にメタンおよび一酸化炭素を、単一の触媒を用いて同時に効率よく除去しうる前記ガス燃焼排ガスの浄化・処理方法および該方法に用いられる高活性かつ耐久性に優れた触媒を提供することを目的としている。

【構成】 本発明のガス燃焼排ガスの処理方法は、原料ガスと空気との比率が原料ガスリーン側となる条件下に発生し、主要成分として窒素、酸素、水蒸気および炭酸ガスを含有し、少量成分として低級炭化水素特にメタン、窒素酸化物および一酸化炭素を含有するガス燃焼排ガスを、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムから選ばれる金属をモルデナイト型ゼオライト担体に担持してなる触媒の存在下に接触的に反応させることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスと空気との比率が原料ガスグリーン側となる条件下に発生し、主要成分として窒素、酸素、水蒸気および炭酸ガスを含む、少量成分として低級炭化水素、窒素酸化物および一酸化炭素を含む原料ガス燃焼排ガスを、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムから選ばれる金属をモルデナイト型ゼオライト担体に担持してなる触媒の存在下に接触的に反応させることを特徴とする原料ガス燃焼排ガスの処理方法。

【請求項2】 原料ガスの完全燃焼に必要な理論空気量の1.0～5.0倍の空気を使用した請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 原料ガス燃焼排ガス中の酸素および水蒸気の内容量がそれぞれ、酸素0.1～20容量%、および水蒸気0.1～25容量%の範囲にある請求項1記載の処理方法。

【請求項4】 該低級炭化水素が、メタンまたはメタンを主成分とする混合物である請求項1記載の処理方法。

【請求項5】 該接触反応が、反応温度200～900℃の条件下に行なわれる請求項1記載の処理方法。

【請求項6】 請求項1ないし5の何れかに記載の処理方法に用いられる、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムから選ばれる金属をモルデナイト型ゼオライト担体に担持してなる触媒。

【請求項7】 該モルデナイト型ゼオライト担体がゼオライト中のSiO<sub>2</sub>とAlO<sub>2</sub>のモル比が10～100の範囲である請求項6記載の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、原料ガス燃焼排ガスの処理方法および該方法に用いられる触媒に関し、詳しくは、原料ガスと空気との比率が原料ガスグリーン側となる条件下での、ガスエンジン、ガスタービン等の排気ガスを浄化・処理する方法および該方法に用いられる触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその課題】従来、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどからなる原料ガスを用いるガスエンジン、ガスタービン、ボイラー、加熱炉などにおいて、燃焼効率あるいは熱効率を高めるために、原料ガスと空気との比率を原料ガスグリーン側、すなわち原料ガスの完全燃焼に必要な理論空気量の1.0～5.0倍、特に1.0～3.0倍（以下空気比という）の条件とすることが望ましいが、その場合排ガス中に、少量の低級炭化水素、特にメタン、酸化窒素および一酸化炭素と共に多量の酸素および水蒸気共存することになる。

【0003】従来、上記した少量の低級炭化水素、特にメタン、酸化窒素および一酸化炭素を除去して原料ガス燃焼排ガスを浄化する方法としてアンモニア添加による選択還元脱硝法あるいは三元触媒による浄化法が採用されて

いるが、アンモニアによる方法では毒性の強いアンモニアのハンドリング、三元触媒による方法では空気比が1.0付近の酸素がほとんどない条件でのみ有効であるなどの問題があり、その改善が要望されている。

【0004】例えば、既に、66ス・シーエーティーエスジェー・ミーティング・アブストラクツ(66th CATS Meeting Abstracts) No. 2L404, Vol. 32 No. 6 1990年、430～433頁には、O<sub>2</sub>及びSO<sub>2</sub>存在下での炭化水素によるNOの選択還元について報告されている。

【0005】しかしながら、上記報告には、ガスエンジンなどにおいて、原料ガスと空気との比率を原料ガスグリーン側とした場合に生ずる原料ガス燃焼排ガスの浄化方法、具体的には比較的多量の酸素および水蒸気の存在下において該原料ガス燃焼排ガス中に含有される窒素酸化物、低級炭化水素、特にメタン、および一酸化炭素を同時に効率よく除去する方法については、何ら記載されていない。

【0006】特開平2-265649号公報には、自動車等から排出される排ガスの浄化方法であって、酸素が過剰に存在する酸化雰囲気中でNO<sub>x</sub>、COおよび炭化水素を効率よく浄化できる方法が開示されているが、パラジウムなどの酸化触媒のみではNO<sub>x</sub>の浄化は全く行なうことができず、NO<sub>x</sub>、COおよび炭化水素を同時に浄化するためには、銅シリケート触媒とパラジウムなどの酸化触媒との組合せからなる触媒系を使用する必要がある旨、教示されているに過ぎない。しかも上記炭化水素について具体的に記載されていない。

【0007】本発明は、ガスエンジン、ガスタービン、ガスボイラー、加熱炉、ガストーブなどにおいて、原料ガスと空気との比率を原料ガスグリーン側とした場合に発生し、比較的多量の酸素および水蒸気を同時に含有する原料ガス燃焼排ガス中に含有される少量の窒素酸化物、低級炭化水素特にメタンおよび一酸化炭素を、単一の触媒を用いて同時に効率よく除去しうる前記原料ガス燃焼排ガスの浄化・処理方法および該方法に用いられる高活性かつ耐久性に優れた触媒を提供することを目的としている。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】すなわち、本発明は、原料ガスと空気との比率が原料ガスグリーン側となる条件下に発生し、主要成分として窒素、酸素、水蒸気および炭酸ガスを含む、少量成分として低級炭化水素、特にメタン、窒素酸化物および一酸化炭素を含む原料ガス燃焼排ガスを、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムから選ばれる金属をモルデナイト型ゼオライト担体に担持してなる触媒の存在下に接触的に反応させることを特徴とする原料ガス燃焼排ガスの処理方法および該方法に用いられる触媒を提供するものである。

【0009】本発明方法において用いられる原料ガスの例として、メタン、天然ガス；メタン、エタン、プロパ



ンおよびブタンを含む都市ガス；プロパン、ブタンなどのLPGなどがあげられる。

【0010】本発明におけるガス燃焼排ガスは、ガスエンジン、ガスタービン、ガスボイラー、加熱炉、ガストープなどにおいて、原料ガスと空気との比率を原料ガスグリーン側とした場合、例えば空気比を1.0～5.0、好ましくは1.0～3.0の条件下とした場合に発生するガスを意味する。

【0011】上記低級炭化水素は、炭素数1～16の炭化水素、好ましくはメタン、エタン、プロパン、ブタン、これらの混合物およびメタンを主成分としてエタン、プロパン、ブタンなどを含有する混合物であり、その含有量が不充分である場合には、必要に応じて別途補充するのが好ましい。

【0012】本発明方法に用いられる触媒は、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムから選ばれる金属をモルデナイト型ゼオライト担体に担持してなるものである。

【0013】上記金属の担持量は、通常0.1～40重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲にあり、その担持量が0.1重量%未満では触媒活性が十分でない。好ましくは、該担持量が40重量%を超えると担体のモルデナイト型ゼオライトの効果が減少するので好ましくない。

【0014】上記金属のうち、ロジウムおよび白金は、高活性であるため特に好ましく、マンガン、パラジウムおよびロジウムは、低級炭化水素、特にメタンの除去活性が高いため特に好ましい。

【0015】本発明における触媒の活性成分を担持する担体として用いられるモルデナイト型ゼオライトは、ゼオライト中の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比（以下ケイバン比という）が10～100、好ましくは13～50の範囲のものである。該モル比が10未満では安定したモルデナイト結晶構造ができにくく、耐熱性が劣るため好ましくなく、該モル比が100を超えるとモルデナイトの酸強度が低下し、触媒活性が低下するため好ましくない。上記モルデナイト型ゼオライト担体の具体例として、HSZ-650HOA（東ソー社製、商品名）およびHSZ-640NAA（東ソー社製、商品名）があげられ、Na型モルデナイトおよびH型モルデナイトを使用することができる。

【0016】本発明方法に用いられる触媒は、具体的には、例えば、コバルト、マンガン、ロジウム、白金またはパラジウムの硝酸塩、塩化物、酢酸塩などの溶液を調製した後、それらを含浸法、イオン交換法、混練法などにより前記担体に担持させ、次いで焼成することにより得られる。かくして得られた触媒は、粒状、ペレット状、球状、ハニカムなどに成形して使用される。これらの成形には、例えば、ハニカムなどでは、コーデュライトの基体にモルデナイト型ゼオライトをアルミナと共に

ウオッシュコートしてから、上記活性金属を担持する方法も採用することができる。

【0017】本発明方法における接触反応は、反応温度200～900℃、好ましくは300～600℃の条件下に行なわれる。

【0018】上記反応温度が、200℃未満では十分な活性が示されないのが好ましくなく、長時間にわたって900℃を超えると熱的劣化を示すので好ましくない。

【0019】

10 【発明の効果】本発明によれば、ガスエンジン、ガスタービン、ガスボイラー、加熱炉、ガストープなどにおいて、原料ガスと空気との比率を原料ガスグリーン側とした場合に発生し、比較的多量の酸素および水蒸気を同時に含有するガス燃焼排ガス中に少量含有される窒素酸化物、低級炭化水素、特にメタンおよび一酸化炭素を、単一の触媒を用いて同時に効率よく除去しうる前記ガス燃焼排ガスの浄化・処理方法および該方法に用いられる高活性かつ耐久性にすぐれた触媒が提供される。

【0020】

20 【実施例】以下実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0021】実施例1

原料ガスとして、例えば都市ガス（メタン88.5容量%、エタン4.6容量%、プロパン5.4容量%およびブタン1.5容量%）を用い、空気比が1.7に相当する原料ガスグリーン側となる条件下に発生するガス燃焼排ガスに実質上相当するものとして、窒素82容量%、酸素10容量%、水蒸気10容量%、炭酸ガス7容量%、酸化窒素（NO）200ppm、一酸化炭素1000ppmおよびメタン2700ppmよりなる混合ガス（以下排ガス1と略称することがある）を調製した（以上水蒸気を除きいずれもドライベースの含有量である。）。

30 【0022】モルデナイト型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=15）（以下モルデナイト①と略称することがある）を20～42メッシュに整粒した。この整粒されたモルデナイト①および硝酸コバルトを、金属コバルトがモルデナイト①に対して重量比で5%になるようにそれぞれ秤量し（モルデナイト①20gに対して硝酸コバルト4.939gを秤取った）、秤量した硝酸コバルトに純水100mlを加えて水溶液とした。次いでロータリーエバポレーターのナス型フラスコ（500ml）の中にモルデナイト①および硝酸コバルト水溶液を移した。フラスコ内を真空ポンプで減圧に排気しながら、フラスコを50～60℃の湯浴中で回転させることにより、水分を120分間で蒸発除去し、フラスコのまま120℃の乾燥器内で一晩乾燥させ、次いで電気炉に入れ、5時間で500℃まで昇温し、500℃で3時間焼成を行ない、3時間で室温まで降温してCo（5重量%）/モルデナイト①触媒（以下触媒1ということがある）を得た。

5

【0023】上記Co（5重量%）／モルデナイト①触媒を充填したマイクロリアクター（固定床流通型反応装置）に、上記排ガス1を通し、反応温度400℃、SV40000h<sup>-1</sup>および触媒層入口部における反応圧力0.4kg/cm<sup>2</sup>・Gの条件下に接触反応を行わせた結果、NO<sub>x</sub>、NO、COおよびCH<sub>4</sub>の除去率は、それぞれ表1に示す通りであった。

#### 【0024】実施例2

実施例1における触媒1の硝酸コバルトの代わりに酢酸マンガン4.462gを秤量する以外は、触媒1と同様の方法で得られたMn（5重量%）／モルデナイト①触媒（以下触媒2ということがある）を用いる以外実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例3

実施例1における触媒1の調製に代えて、20〜42メッシュに整粒したモルデナイト①19.5gをナス型フラスコに入れた。一方塩化ロジウム1gをメスフラスコ内で純水に溶かし、100mlの水溶液をつくり、ホールピペットを用いて、50mlの塩化ロジウム水溶液を取り、上記ナス型フラスコに移し、フラスコ内を真空ポンプで減圧に排気しながら、フラスコを50〜60℃の湯浴中で回転させることにより、水分を40〜50分間で蒸発除去し、フラスコのまま120℃の乾燥器内で一晚乾燥させた。次いで電気炉を用い、6時間で500℃まで昇温し、500℃で3時間焼成し、3時間で室温まで降温してRh（1重量%）／モルデナイト①触媒（以下触媒3ということがある）を得た。かくして得られた触媒3を用いる以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0026】実施例4

触媒3の塩化ロジウムの代りに硝酸パラジウム1gを用い、モルデナイト①18.9gを用いる以外は、触媒3と同様の方法により、Pd（1重量%）／モルデナイト①触媒（以下触媒4ということがある）。かくして得られた触媒4を用いる以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例5

実施例1の排ガス1におけるメタン2700ppmに代えて、13Aガス（メタン88.5容量%、エタン4.6 40

6

容量%、プロパン5.4容量%およびブタン1.5容量%よりなる混合ガス）をC<sub>1</sub>換算で2800ppmを含有してなる混合ガス（以下排ガス2と略称することがある）を調製した。実施例1の排ガス1に代えて上記排ガス2を用いる以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0028】実施例6

実施例1の排ガス1におけるメタン2700ppmに代えてプロピレン820ppmを含有してなる混合ガス（以下排ガス3と略称することがある）を調製した。実施例1の排ガス1に代えて上記排ガス3を用いる以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0029】実施例7

実施例5の触媒1に代えて触媒3を用いた以外、実施例5と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0030】実施例8

実施例1の排ガス1における炭酸ガス7容量%を4容量%としてなる混合ガス（以下排ガス4と略称することがある）を調製した。上記排ガス4を用い、SV9000h<sup>-1</sup>の条件とした以外、実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0031】実施例9

実施例8の触媒1に代えて触媒3を用いた以外、実施例8と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例10

実施例8の触媒1に代えて触媒4を用いた以外、実施例8と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例11〜15

それぞれ表1に示される触媒を用いた以外実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0034】比較例1〜11

表1にそれぞれ示される触媒を用いた以外実施例1と同様の実験を行なった。得られた結果を表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

実施例 および 比較例	触 媒	除 去 率 (%)				
		NO <sub>x</sub>	NO	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> ~ C <sub>4</sub>
実施例 1	Co(5重量%) / モルデナイト①	9.1	46.2	99.4	25.6	—
" 2	Mn(5重量%) / モルデナイト①	4.9	38.8	95.3	87.9	—
" 3	Rh(1重量%) / モルデナイト①	6.1	37.7	100	33.7	—
" 4	Pd(1重量%) / モルデナイト①	5.7	15.8	99.2	99.7	—
" 5	Co(5重量%) / モルデナイト①	12.8	24.5	96.9	19.2	100.0
" 6	同 上	21.3	21.3	91.1	—	100.0
" 7	Rh(1重量%) / モルデナイト①	10.4	38.7	100.0	44.9	100.0
" 8	Co(5重量%) / モルデナイト①	16.2	55.3	100.0	57.6	—
" 9	Rh(1重量%) / モルデナイト①	11.4	35.2	99.9	70.2	—
" 10	Pd(1重量%) / モルデナイト①	12.0	13.0	99.8	100.0	—
" 11	Pt(1重量%) / モルデナイト①	9.1	41.4	99.8	31.5	—
" 12	Pt(5重量%) / モルデナイト①	6.4	43.4	100.0	12.6	—
" 13	Pd(5重量%) / モルデナイト①	4.4	4.9	100.0	54.5	—
" 14	Rh(5重量%) / モルデナイト①	15.4	27.1	100.0	54.0	—
" 15	Pd(1重量%) / モルデナイト③	4.6	6.2	100.0	30.6	—
比較例 1	Cu(5重量%) / モルデナイト①	6.8	37.9	99.8	7.2	—
" 2	Ce(5重量%) / モルデナイト①	4.4	20.4	93.5	3.5	—
" 3	Fe(5重量%) / モルデナイト①	2.9	7.1	95.1	8.4	—
" 4	Li(5重量%) / モルデナイト①	1.9	8.7	99.0	3.6	—
" 5	Ag(5重量%) / モルデナイト①	1.5	4.9	97.0	3.4	—
" 6	Ni(5重量%) / モルデナイト①	1.0	3.3	95.3	4.5	—
" 7	Cr(5重量%) / モルデナイト①	0.5	4.8	82.5	4.8	—
" 8	Bi(5重量%) / モルデナイト①	0.0	3.3	95.0	4.2	—
" 9	Sn(5重量%) / モルデナイト①	0.0	9.4	95.0	6.9	—
" 10	Co(5重量%) / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	60.5	56.3	0.0	—
" 11	Co(5重量%) / モルデナイト②	4.4	51.0	99.7	3.6	—

【0036】表1において、モルデナイト②は、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比=210のモルデナイト型ゼオライト担体を意味する。表1において、モルデナイト③は、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比(ケイバン比)=25)のモルデナイト型ゼオライト担体を意味する。表1におい \*

\*て、NO<sub>x</sub>およびNOの除去率は、それぞれ下記の式で定義されるものである。

【0037】

【数1】

$$\text{NO}_x \text{除去率} = \frac{(\text{原料ガス中のNO}_x \text{濃度}) - (\text{出口ガス中のNO}_x \text{濃度})}{(\text{原料中のNO}_x \text{濃度})} \times 100(\%)$$

$$\text{NO除去率} = \frac{(\text{原料ガス中のNO濃度}) - (\text{出口ガス中のNO濃度})}{(\text{原料中のNO濃度})} \times 100(\%)$$

表1において、NO<sub>x</sub>は具体的には化学発光法(ケミル※50※ミ)によって測定されたNOおよびNO<sub>2</sub>の合計量を意